

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-275430

(43)Date of publication of application : 25.09.2002

(51)Int.Cl.

C09D201/00  
B32B 7/02  
C09C 1/36  
C09C 3/00  
C09D 4/00  
C09D 5/00  
C09D 7/12  
C09D171/00  
C09D201/02  
G02B 1/10  
G02B 1/11  
G02F 1/1335  
G09F 9/00

(21)Application number : 2001-220332

(71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 19.07.2001

(72)Inventor : YOSHIHARA TOSHIO  
SHINOHARA SEIJI  
SHIODA SATOSHI  
SUZUKI HIROKO

(30)Priority

Priority number : 2001006325

Priority date : 15.01.2001

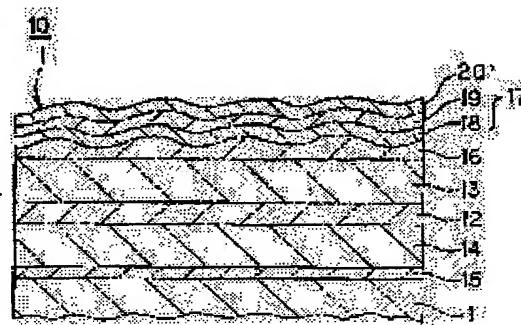
Priority country : JP

## (54) COATING COMPOSITION AND COAT THEREOF

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a coating material capable of forming a high-quality thin coat having an adjusted refractive index, a coat formed by using the coating material, an anti-reflection coat using the coat, an anti-reflective film and a graphic display device each using the anti-reflective coat.

**SOLUTION:** This coating composition comprises (1) a rutile type titanium dioxide covered with an inorganic compound decreasing or eliminating photocatalytic activity and an organic compound having an anionic polar group and/or an organometallic compound and having 0.01-0.1  $\mu\text{m}$  primary particle diameter, (2) an ionizing radiation-curable binder component, (3) a dispersant having an anionic polar group, (4) an organic solvent. The coat formed by using the coating composition is suitable for forming a light transmissive layer composing a monolayer-type or multilayer-type anti-reflection coat 17 especially a medium refractive index layer 18.



## LEGAL STATUS

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-275430

(P2002-275430A)

(43) 公開日 平成14年9月25日 (2002.9.25)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 9 D 201/00		C 0 9 D 201/00	2 H 0 9 1
B 3 2 B 7/02	1 0 3	B 3 2 B 7/02	1 0 3 2 K 0 0 9
C 0 9 C 1/36		C 0 9 C 1/36	4 F 1 0 0
	3/00		3/00 4 J 0 3 7
C 0 9 D 4/00		C 0 9 D 4/00	4 J 0 3 8
審査請求 未請求 請求項の数23 O L (全 16 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-220332(P2001-220332)

(22) 出願日 平成13年7月19日 (2001.7.19)

(31) 優先権主張番号 特願2001-6325(P2001-6325)

(32) 優先日 平成13年1月15日 (2001.1.15)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72) 発明者 吉原 俊夫

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72) 発明者 篠原 誠司

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74) 代理人 100104499

弁理士 岸本 達人 (外1名)

最終頁に続く

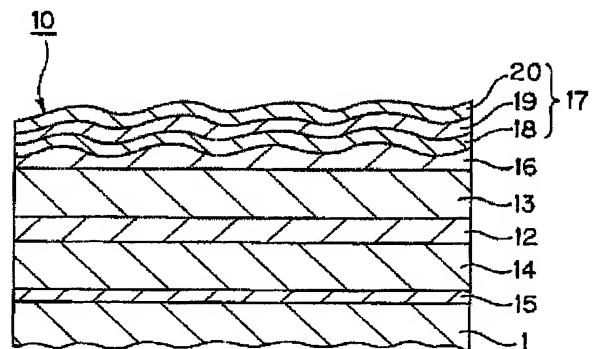
(54) 【発明の名称】 コーティング組成物、及び、その塗膜

(57) 【要約】

【課題】 屈折率の調節された高品質の薄膜を形成し得る塗工材料、当該塗工材料を用いて形成した塗膜、当該塗膜を用いた反射防止膜、当該反射防止膜を適用した反射防止フィルム及び画像表示装置を提供する。

【解決手段】 本発明に係るコーティング組成物は、

(1) 光触媒活性を低下又は消失させる無機化合物とアニオン性の極性基を有する有機化合物及び/又は有機金属化合物により被覆され、0.01~0.1  $\mu$ mの範囲の一次粒子径を有するルチル型の酸化チタン、(2) 電離放射線硬化性のバインダー成分、(3) アニオン性の極性基を有する分散剤、及び、(4) 有機溶剤、を含有する。このコーティング組成物を用いて形成した塗膜は、単層型又は多層型の反射防止膜17を構成する光透過層、特に中屈折率層18を形成するのに好適である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも、(1) 光触媒活性を低下又は消失させる無機化合物とアニオン性の極性基を有する有機化合物及び／又は有機金属化合物により被覆され、 $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$  の範囲の一次粒子径を有するルチル型の酸化チタン、(2) 電離放射線硬化性のバインダー成分、(3) アニオン性の極性基を有する分散剤、及び、(4) 有機溶剤、からなることを特徴とする、コーティング組成物。

【請求項 2】 前記無機化合物は、アルミナ、シリカ、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化スズ、アンチモンをドーブした酸化スズ (ATO)、スズをドーブした酸化インジウム (ITO)、亜鉛をドーブした酸化インジウム (IZO)、アルミニウムをドーブした酸化亜鉛 (AZO)、及び、フッ素をドーブした酸化スズ (FTO) よりなる群から選ばれることを特徴とする、請求項 1 記載のコーティング組成物。

【請求項 3】 前記分散剤は、エチレンオキサイド鎖の骨格を有する主鎖にアニオン性の極性基からなる側鎖又はアニオン性の極性基を有する側鎖が結合した分子構造を有し、数平均分子量が  $2,000$  から  $20,000$  の化合物であることを特徴とする、請求項 1 記載のコーティング組成物。

【請求項 4】 前記バインダー成分は、分子中にアニオン性の極性基を有するバインダー成分であることを特徴とする、請求項 1 記載のコーティング組成物。

【請求項 5】 前記バインダー成分のアニオン性極性基が、水素結合形成基であることを特徴とする、請求項 4 記載のコーティング組成物。

【請求項 6】 前記バインダー成分の水素結合形成基が、水酸基であることを特徴とする、請求項 5 記載のコーティング組成物。

【請求項 7】 分子中に水酸基を有する前記バインダー成分が、ペンタエリスリトール多官能アクリレート、ジペンタエリスリトール多官能アクリレート、ペンタエリスリトール多官能メタクリレート、及び、ジペンタエリスリトール多官能メタクリレートよりなる群から選ばれる一又は二以上の成分であることを特徴とする、請求項 6 記載のコーティング組成物。

【請求項 8】 前記酸化チタン  $10$  重量部に対して、分子中にアニオン性の極性基を有する前記バインダー成分を  $4 \sim 20$  重量部、及び、分散剤を  $2 \sim 4$  重量部の割合で含有することを特徴とする、請求項 4 乃至 7 いずれかに記載のコーティング組成物。

【請求項 9】 前記酸化チタン  $10 \sim 20$  重量部に対して、分子中にアニオン性の極性基を有する前記バインダー成分を  $4 \sim 40$  重量部、及び、分散剤を  $2 \sim 10$  重量部の割合で含有することを特徴とする、請求項 4 乃至 7 いずれかに記載のコーティング組成物。

【請求項 10】 アニオン性の極性基を有する前記有機

化合物が、有機カルボン酸であることを特徴とする、請求項 1 記載のコーティング組成物。

【請求項 11】 アニオン性の極性基を有する前記有機金属化合物が、シランカップリング剤及び／又はチタネートカップリング剤からなることを特徴とする、請求項 1 記載のコーティング組成物。

【請求項 12】 前記の有機溶剤は、ケトン系溶剤であることを特徴とする、請求項 1 記載のコーティング組成物。

【請求項 13】 さらに光開始剤として、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエーテル、及び／又は、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オンを含有することを特徴とする、請求項 1 記載のコーティング組成物。

【請求項 14】 全固形分  $0.5 \sim 50$  重量部に対して、前記有機溶剤が  $50 \sim 99.5$  重量部の割合で配合されていることを特徴とする、請求項 1 記載のコーティング組成物。

【請求項 15】 反射防止膜を形成するために用いられるものであることを特徴とする、請求項 1 乃至 14 いずれかに記載のコーティング組成物。

【請求項 16】 反射防止膜の中屈折率層又は高屈折率層を形成するために用いられるものであることを特徴とする、請求項 8 記載のコーティング組成物。

【請求項 17】 反射防止膜の高屈折率ハードコート層を形成するために用いられるものであることを特徴とする、請求項 9 記載のコーティング組成物。

【請求項 18】 前記請求項 1 乃至 14 いずれかに記載のコーティング組成物を被塗工体の表面に塗布し硬化させることにより得られ、硬化後膜厚が  $0.05 \sim 0.2 \mu\text{m}$  の時に、屈折率が  $1.55 \sim 2.30$  で、且つ、JIS-K7361-1 に規定されるヘイズ値が前記基材だけのヘイズ値と変わらないか又は前記基材だけのヘイズ値との差が  $1\%$  以内であることを特徴とする、塗膜。

【請求項 19】 前記請求項 1 乃至 14 いずれかに記載のコーティング組成物を被塗工体の表面に塗布し硬化させることにより得られ、硬化後膜厚が  $0.2 \sim 20 \mu\text{m}$  の時に、屈折率が  $1.55 \sim 2.30$  で、且つ、JIS-K7361-1 に規定されるヘイズ値が前記基材だけのヘイズ値と変わらないか又は前記基材だけのヘイズ値との差が  $10\%$  以内であることを特徴とする、塗膜。

【請求項 20】 光触媒活性を低下又は消失させる無機化合物とアニオン性の極性基を有する有機化合物及び／又は有機金属化合物により被覆され  $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$  の範囲の一次粒子径を有するルチル型の酸化チタン、及び、アニオン性の極性基を有する分散剤が、硬化したバインダー中に均一に混合されてなり、

硬化後膜厚が  $0.05 \sim 0.2 \mu\text{m}$  の時に、屈折率が  $1.55 \sim 2.30$  で、且つ、JIS-K7361-1 に規定されるヘイズ値が基材だけのヘイズ値と変わらない

いか又は基材だけのヘイズ値との差が1%以内であることを特徴とする、塗膜。

【請求項21】 光触媒活性を低下又は消失させる無機化合物とアニオン性の極性基を有する有機化合物及び／又は有機金属化合物により被覆され0.01～0.1μmの範囲の一次粒子径を有するルチル型の酸化チタン、及び、アニオン性の極性基を有する分散剤が、硬化したバインダー中に均一に混合されてなり、

硬化後膜厚が0.2～20μmの時に、屈折率が1.55～2.30で、且つ、JIS-K7361-1に規定されるヘイズ値が前記基材だけのヘイズ値と変わらないか又は前記基材だけのヘイズ値との差が10%以内であることを特徴とする、塗膜。

【請求項22】 前記分散剤は、エチレンオキサイド鎖の骨格を有する主鎖にアニオン性の極性基からなる側鎖又はアニオン性の極性基を有する側鎖が結合した分子構造を有することを特徴とする、請求項20又は21に記載の塗膜。

【請求項23】 前記バインダーは、ペンタエリスリトール多官能アクリレート、ジペンタエリスリトール多官能アクリレート、ペンタエリスリトール多官能メタクリレート、及び、ジペンタエリスリトール多官能メタクリレートよりなる群から選ばれ一又は二以上の成分の硬化物であることを特徴とする、請求項20又は21に記載の塗膜。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、分散性、分散安定性、塗工適性に優れるコーティング組成物、及び、当該コーティング組成物を用いて形成した塗膜に関する。より具体的には、LCDやCRT等の表示面を被覆する反射防止膜を構成する層、特に、中～高屈折率層の支持層としての機能と高屈折率層としての機能を併せ持つ高屈折率ハードコート層、及び、蒸着層などの隣接層との密着性が良好な中～高屈折率層を形成するのに適したコーティング組成物に関する。

【0002】 また、本発明は、当該コーティング組成物を用いて形成した塗膜の層を有する反射防止膜、及び、そのような反射防止膜を適用した反射防止フィルム及び画像表示装置にも関する。

##### 【0003】

【従来の技術】 液晶ディスプレイ（LCD）や陰極管表示装置（CRT）等の画像表示装置の表示面は、その視認性を高めるために、蛍光灯などの外部光源から照射された光線の反射が少ないことが求められる。

【0004】 透明な物体の表面を屈折率の小さい透明皮膜で被覆することにより反射率が小さくなる現象が従来から知られており、このような現象を利用した反射防止膜を画像表示装置の表示面に設けて視認性を向上させることが可能である。反射防止膜は、十分な硬度を確保す

る目的で基材上にハードコートを設け、その上に最表面の屈折率を小さくするためにハードコートよりも屈折率の小さい低屈折率層を設けた層構成、または、反射防止効果を更に良好にするために前記ハードコートの上に中～高屈折率層を1乃至複数層設け、中～高屈折率層の上に最表面の屈折率を小さくするための低屈折率層を設けた層構成を有する。

【0005】 このような反射防止膜の高屈折率層または中屈折率層を形成する方法は、一般に気相法と塗布法に大別され、気相法には真空蒸着法、スパッタリング法等の物理的方法と、CVD法等の化学的方法とがあり、塗布法にはロールコート法、グラビアコート法、スライドコート法、スプレー法、浸漬法、及び、スクリーン印刷法等がある。

【0006】 気相法による場合には、高機能且つ高品質な薄膜の高屈折率層及び中屈折率層を形成することが可能だが、高真空系での精密な雰囲気制御が必要であり、また、特殊な加熱装置又はイオン発生加速装置が必要であり、そのために製造装置が複雑で大型化するために必然的に製造コストが高くなるという問題がある。また、高屈折率層及び中屈折率層の薄膜を大面積化したり或いは複雑な形状を持つフィルム等の表面に薄膜を均一な膜厚に形成することが困難である。

【0007】 一方、塗布法のうちスプレー法による場合には、塗工液の利用効率が悪く、成膜条件の制御が困難である等の問題がある。ロールコート法、グラビアコート法、スライドコート法、浸漬法及びスクリーン印刷法等による場合には、成膜原料の利用効率が良く、大量生産や設備コスト面での有利さがあるが、一般的に、塗布法により得られる高屈折率層及び中屈折率層は、気相法により得られるものと比較して機能及び品質が劣るという問題点がある。

【0008】 近年、優れた品質を有する高屈折率層及び中屈折率層の薄膜を形成し得る塗布法として、有機物からなるバインダーの溶液中に酸化チタンや酸化スズ等の高屈折率微粒子を分散させた塗工液を基板上に塗布し、塗膜を形成する方法が提案されている。

【0009】 中～高屈折率層を形成する塗膜は可視光領域において透明であることが必須であるため、高屈折率微粒子としては一次粒子径が可視光線の波長以下である所謂超微粒子を使用すると共に、当該高屈折率微粒子を塗工液中及び塗膜中に均一に分散する必要がある。しかしながら一般に、微粒子の粒子径を小さくしていくと、微粒子の表面積が大きくなり、粒子間の凝集力が増大する。そして、塗工液の固形成分が凝集すると、得られる塗膜のヘイズが悪化する。従って、高屈折率層及び中屈折率層の薄膜を形成する塗工液には、ヘイズの小さい均一な塗膜を形成するために十分な分散性を有することが求められる。また、塗工液には、長期間に渡って容易に保存できるように十分な分散安定性を有することが求め

られる。

【0010】超微粒子の凝集という問題は、当該超微粒子に対して良好な分散性を示す分散剤を使用することにより解決することができる。分散剤は、凝集する微粒子間に浸透しながら微粒子表面に吸着し、分散処理の過程で凝集状態をほぐしながら溶剤中への均一分散化を可能とする。しかしながら、超微粒子は表面積が増大しているので、これを塗工液中に均一に分散させ、長期保存に耐え得るほどに安定化させるためには大量の分散剤が必要になる。塗工液に大量の分散剤を配合すると、当該塗工液を用いて形成した塗膜にも分散剤が多量に存在することとなり、分散剤がバインダー成分の硬化を妨げ、塗膜の強度を極端に低下させる。

【0011】さらに、塗工液には、大量生産の観点から大面積薄膜を容易に形成できるように、塗工時に均一に薄く塗布することができ、且つ、乾燥むらが生じないように塗工適性が求められる。

【0012】また、中～高屈折率層には、当該中～高屈折率層に隣接しているハードコート層や低屈折率層に対して十分な密着性を有することが求められる。いわゆるウェット法により塗工液から形成した中～高屈折率層の上に、蒸着法などのいわゆるドライ法により酸化ケイ素(SiO<sub>x</sub>)膜などの低屈折率層を形成する場合には、密着性が極めて足りず簡単に剥離してしまうので、特に優れた密着性が求められる。

【0013】また、ハードコート層は本来、反射防止膜の傷付きを防止するために中～高屈折率層の支持層としての役割を持っているが、このハードコート層に高屈折率微粒子を配合して、高屈折率層としての機能を併せ持つ高屈折率ハードコート層とする場合には、高屈折率層が不要になり、反射防止膜の構成層数を減らすことができる。しかし、中～高屈折率層の厚さは0.05～0.2μm程度であるのに対してハードコート層は十分な硬度を確保すると言う本来の目的のために0.2～20μm程度とかなり厚く形成されるので、高屈折率ハードコート層を中～高屈折率層用塗工液と同様の塗工液を用いてウェット法により形成する場合には、中～高屈折率層をウェット法により形成する場合にも増して高屈折率微粒子の凝集による透明性の悪化を招きやすい。しかも、ハードコート層には高い硬度が求められるのに対して、上記したように分散剤には塗膜のバインダー硬化を妨げる性質があるので、ハードコート層用塗工液に配合できる分散剤の量は、中～高屈折率層用塗工液にも増して制限される。従って、高屈折率ハードコート層用塗工液に対する分散剤削減の要求は、中～高屈折率層用塗工液に対するよりも、さらに厳しい。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記実状を鑑みて成し遂げられたものであり、その第一の目的は、分散性、分散安定性に優れ、ヘイズの小さい塗膜を形成し

得る保存性の良いコーティング組成物を提供することにある。また、本発明の第二の目的は、分散性、分散安定性と共に、塗工適性にも優れ大面積薄膜を形成し得るコーティング組成物を提供することにある。本発明の第三の目的は、塗膜形成後、バインダー成分の硬化により十分な塗膜強度が得られるコーティング組成物を提供することにある。本発明の第四の目的は、隣接層、特に蒸着層に対して十分な密着性を有する塗膜が得られるコーティング組成物を提供することにある。

【0015】本発明の第五の目的は、上記第一乃至第四のうち少なくとも一の目的を達成し得るコーティング組成物を用いて、反射防止膜の少なくとも一層を形成するのに好適な塗膜を提供することにある。本発明の第六の目的は、画像表示装置の表示面に好適に適用される反射防止膜を提供することにある。本発明の第七の目的は、そのような反射防止膜で表示面を被覆した画像表示装置を提供することにある。本発明の第八の目的は、そのような反射防止膜を利用した反射防止フィルムを提供することにある。本発明は、これらの目的のうち少なくともひとつを解決するものである。

【0016】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するための本発明に係るコーティング組成物は、少なくとも、

(1) 光触媒活性を低下又は消失させる無機化合物とアニオン性の極性基を有する有機化合物及び／又は有機金属化合物により被覆され、0.01～0.1μmの範囲の一次粒子径を有するルチル型の酸化チタン、(2) 電離放射線硬化性のバインダー成分、(3) アニオン性の極性基を有する分散剤、及び、(4) 有機溶剤、からなることを特徴とする。

【0017】本発明に係るコーティング組成物は、高屈折率のルチル型酸化チタンを含有しているので、塗膜の屈折率を容易に調節することができる。本発明のコーティング組成物には、酸化チタンを均一且つ安定的に分散させるために酸化チタンと共にアニオン性の極性基を有する分散剤が配合されている。さらに本発明のコーティング組成物においては、酸化チタンが無機化合物で被覆されていると共に、アニオン性の極性基を有する有機化合物及び／又は有機金属化合物により被覆されている。酸化チタンを有機化合物や有機金属化合物で表面処理してバインダー成分等に対する親和性を付与することにより、塗工液中での酸化チタンの分散性を、さらに向上させることができる。

【0018】従って、酸化チタンの超微粒子を十分に分散させることが可能となるため、反射防止膜などの光学部材に必要な高い透明性が得られると共に、分散剤の使用量を少量に抑えることが可能となるため、塗膜形成後の強度を十分に確保することができる。

【0019】本発明のコーティング組成物は、アニオン性の極性基を有する分散剤の配合とアニオン性の極性基

を有する有機化合物及び／又は有機金属化合物による被覆によって、酸化チタンの優れた分散性及び分散安定性を有しており、屈折率の調節された、ヘイズの小さい、さらには膜強度や隣接層との密着性も良好な透明膜を形成することができる。また、本発明のコーティング組成物は、ポットライフも長い。また、本発明のコーティング組成物は塗工適性にも優れ、均一な大面積薄膜を容易に形成することができる。さらに、本発明においては、酸化チタンの光触媒活性を無機化合物による表面処理を行って低下又は消失させて用いるので、バインダー成分の劣化に伴う塗膜の強度低下や、反射防止性能低下の原因となる黄変現象が起り難い。

【0020】酸化チタンを被覆する前記無機化合物としては、アルミナ、シリカ、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化スズ、アンチモンをドーブした酸化スズ（ATO）、スズをドーブした酸化インジウム（ITO）、亜鉛をドーブした酸化インジウム（IZO）、アルミニウムをドーブした酸化亜鉛（AZO）、及び、フッ素をドーブした酸化スズ（FTO）よりなる群から選ばれる化合物が好適に用いられる。

【0021】アニオン性の極性基を有する前記の分散剤としては、エチレンオキサイド鎖の骨格を有する主鎖にアニオン性の極性基からなる側鎖又はアニオン性の極性基を有する側鎖が結合した分子構造を有し、数平均分子量が2,000から20,000の化合物が好適に用いられる。

【0022】電離放射線硬化性のバインダー成分としては、アニオン性の極性基を有するバインダー成分を用いるのが好ましい。アニオン性の極性基を有するバインダー成分は、酸化チタンとの親和性が高く、分散助剤として作用するので、コーティング組成物中および塗膜中での酸化チタンの分散性を向上させ、また、分散剤の使用量を減らす効果もあるので好ましい。分散剤はバインダーとしては機能しないので、分散剤の配合割合を減らすことによって塗膜強度の向上を図ることができる。

【0023】前記バインダー成分としては、分子中に水酸基を残したものをを用いるのが好ましい。水酸基はアニオン性の極性基であり酸化チタンに対する親和性が高いので、水酸基を有するバインダー成分は分散助剤として作用し、上記分散剤の配合量を減らすことが可能である。

【0024】バインダー成分は、アニオン性の極性基として水素結合形成基を有するものが特に好ましい。バインダー成分が水素結合形成基を有する場合には、アニオン性極性基としての効果により酸化チタンの分散性を向上させるに加えて、水素結合によりハードコート層や低屈折率層などの隣接層に対する密着性を向上させることが可能となる。

【0025】特に、水素結合形成基を有するバインダー成分を配合したコーティング組成物を用いて中～高屈折

率層を形成する場合には、当該中～高屈折率層の上に密着性の高い蒸着膜、例えば酸化ケイ素（SiO<sub>x</sub>）蒸着膜を形成することができ、非常に有用である。

【0026】水素結合形成基を有するバインダー成分として、具体的には、分子中に水酸基を有するバインダー成分を用いることができる。分子中に水酸基を有するバインダー成分としては、ペンタエリスリトール多官能アクリレート、ジペンタエリスリトール多官能アクリレート、ペンタエリスリトール多官能メタクリレート、またはジペンタエリスリトール多官能メタクリレートが好適に用いられる。これらは、ペンタエリスリトール又はジペンタエリスリトールのももとの水酸基を分子中に残している。

【0027】上記の好ましいバインダー成分を用いる場合には、具体的には、酸化チタン10重量部に対して、前記バインダー成分を4～20重量部、及び、アニオン性の極性基を有する分散剤を2～4重量部の割合で配合することができる。この配合割合は、中～高屈折率層用のコーティング組成物として特に好適である。

【0028】また、酸化チタン10～20重量部に対して、分子中にアニオン性の極性基を有する前記バインダー成分を4～40重量部、及び、分散剤を2～10重量部の割合で含有するコーティング組成物は、高屈折率ハードコート層を形成するために特に好適である。

【0029】酸化チタンを被覆する前記有機化合物としては、有機カルボン酸が好適に用いられる。また、酸化チタンを被覆する前記有機金属化合物としては、シランカップリング剤及び／又はチタネートカップリング剤が好適に用いられる。

【0030】前記の有機溶剤としてはケトン系溶剤が好適に用いられる。本発明に係るコーティング組成物をケトン系溶剤を用いて調製すると、基材表面に容易に薄く均一に塗布することができ、且つ、塗工後において溶剤の蒸発速度が適度で乾燥むらを起こし難いので、均一な薄さの大面積塗膜を容易に得ることができる。

【0031】反射防止膜の支持層であるハードコート層の表面を微細凹凸に形成して、アンチグレア層としての機能を付与する場合がある。本発明に係るコーティング組成物をケトン系溶剤を用いて調製すると、このような微細凹凸の表面にも均一に塗工することができ、塗工むらを防止できる。

【0032】本発明に係るコーティング組成物は、光開始剤として、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、及び／又は、2-メチル-1[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オンを含有していてもよい。

【0033】有機溶剤の割合は、本発明に係るコーティング組成物中の固形分と有機溶剤の合計量を100重量部とした時に、本発明に係るコーティング組成物の全固形分0.5～50重量部に対して、前記有機溶剤を50



～99.5重量部の割合で配合するのが好ましい。有機溶剤の使用量がこの範囲にあると、特に分散安定性に優れ、長期保存に適したコーティング組成物が得られる。

【0034】本発明に係る塗膜は、本発明に係る上記コーティング組成物を被塗工体の表面に塗布し硬化させることにより得られる。硬化後の塗膜は、光触媒活性を低下又は消失させる無機化合物とアニオン性の極性基を有する有機化合物及び／又は有機金属化合物により被覆され0.01～0.1 $\mu$ mの範囲の一次粒子径を有するルチル型の酸化チタン、及び、アニオン性の極性基を有する分散剤が、硬化したバインダー中に均一に混合されるものである。

【0035】この塗膜は、透明性が高く、ヘーズが小さく、酸化チタンの配合量をコントロールして屈折率を調節できるので、反射防止膜を構成する一又は二以上の光透過層、例えば、中～高屈折率層や高屈折率ハードコート層として好適に利用できる。

【0036】また、この塗膜中のバインダーが水素結合形成基を有している場合には、隣接層、特に蒸着膜との密着性が良好となる。

【0037】本発明によれば、硬化後膜厚が0.05～0.2 $\mu$ mの塗膜を形成した時に、屈折率を1.55～2.30の範囲に調節し、且つ、JIS-K7361-1に規定に従って基材と一体の状態で測定したヘイズ値を、前記基材だけのヘイズ値と変わらないか又は前記基材だけのヘイズ値との差が1%以内に抑制することが可能であり、中～高屈折率層を形成することができる。

【0038】また、本発明によれば、硬化後膜厚が0.2～20 $\mu$ mの塗膜を形成した時に、屈折率が1.55～2.30で、且つ、JIS-K7361-1に規定されるヘイズ値が前記基材だけのヘイズ値と変わらないか又は前記基材だけのヘイズ値との差が10%以内となるように抑制することが可能であり、高屈折率ハードコート層も形成できる。

#### 【0039】

【発明の実施の形態】以下において本発明を詳しく説明する。本発明に係るコーティング組成物は、少なくとも下記必須成分：

(1) 光触媒活性を低下又は消失させる無機化合物とアニオン性の極性基を有する有機化合物及び／又は有機金属化合物により被覆され、0.01～0.1 $\mu$ mの範囲の一次粒子径を有するルチル型の酸化チタン、(2) 電離放射線硬化性のバインダー成分、(3) アニオン性の極性基を有する分散剤、及び、(4) 有機溶剤、からなる塗工材料であり、必要に応じて、その他の成分を含んでいることもある。

【0040】上記必須成分のうち酸化チタンは、本発明に係るコーティング組成物を用いて形成する塗膜の屈折率を所望の値に調節するための主要成分である。酸化チタンは、屈折率が高く、且つ、無色であるか又はほとん

ど着色していないので、屈折率を調節するための成分として適している。酸化チタンには、ルチル型、アナターゼ型、アモルファス型があるが、本発明においてはアナターゼ型やアモルファス型と比べて屈折率の高いルチル型の酸化チタンを用いる。

【0041】酸化チタンは、塗膜の透明性を低下させないために、いわゆる超微粒子サイズのものをを用いる。ここで、「超微粒子」とは、一般的にサブミクロンオーダーの粒子のことであり、一般的に「微粒子」と呼ばれている数 $\mu$ mから数100 $\mu$ mの粒径を有する粒子よりも粒径の小さいものを意味している。すなわち本発明において酸化チタンは、一次粒子径が0.01 $\mu$ m以上であり、且つ、0.1 $\mu$ m以下、好ましくは0.03 $\mu$ m以下のものをを用いる。平均粒子径が0.01 $\mu$ m未満のものは、コーティング組成物中に均一に分散させることが困難であり、ひいては、酸化チタン超微粒子を均一に分散させた塗膜が得られなくなる。また、平均粒子径が0.1 $\mu$ m超のものは、塗膜の透明性を損なうので好ましくない。酸化チタンの一次粒子径は、走査型電子顕微鏡(SEM)等により目視計測してもよいし、動的光散乱法や静的光散乱法等を利用する粒度分布計等により機械計測してもよい。

【0042】酸化チタン超微粒子の一次粒子径が上記範囲内であれば、その粒子形状が球状であっても針状であっても、その他どのような形状であっても本発明に用いることができる。

【0043】酸化チタンは光触媒活性を有しているもので、表面処理を何も行っていない酸化チタンを含有する塗工液を用いて塗膜を形成すると、光触媒作用によって塗膜を形成しているバインダー間の化学結合が切れて塗膜強度が低下したり、塗膜が黄変して塗膜の透明度、ヘイズが劣化しやすい。そのため、酸化チタンの表面を、光触媒活性を低下又は消失させる無機化合物により被覆して用いる。そのような無機化合物としては、例えば、アルミナ、シリカ、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム等の金属酸化物や、アンチモンをドーブした酸化スズ(AT<sub>2</sub>O)、スズをドーブした酸化インジウム(ITO)、亜鉛をドーブした酸化インジウム(IZO)、アルミニウムをドーブした酸化亜鉛(AZO)、フッ素をドーブした酸化スズ(F<sub>2</sub>TO)等の導電性複合金属酸化物などを例示することができ、これらの中から1種単独で又は2種以上の組み合わせで用いることができる。

【0044】酸化チタン微粒子の表面を無機化合物により被覆するには、酸化チタン微粒子を水に分散させた分散液中に、被覆させたい無機化合物の塩、或いは、加水分解により被覆させたい無機化合物を生じ得る有機金属化合物を添加し、pH及び／又は温度条件を変えることで、酸化チタン微粒子の表面に所望の無機化合物を物理化学的に吸着させる。

【0045】また、無機化合物で被覆した酸化チタン

は、市販品にも存在しており、例えば、アルミナで被覆した酸化チタンとしてはTTO51(A)の商品名で石原産業から入手することができる。

【0046】酸化チタンの表面は、光触媒活性を低下又は消失させるために無機化合物で被覆すると共に、有機溶剤中での分散性を高めるために有機化合物又は有機金属化合物により被覆する。本発明に係るコーティング組成物には、酸化チタンを分散させるために後述するようにアニオン性の極性基を有する分散剤を配合するが、酸化チタンを有機化合物又は有機金属化合物で表面処理して疎水性を付与することにより、塗工液中での酸化チタンの分散性を、さらに向上させることができる。アニオン性の極性基は酸化チタンとの親和性が大きいので、本発明においては特にアニオン性の極性基を有する有機化合物及び／又はアニオン性の極性基を有する有機金属化合物で酸化チタンを被覆する。

【0047】アニオン性の極性基を有する有機化合物としては、カルボキシル基、リン酸基、又は、水酸基のようなアニオン性の極性基を有するものを用いることができ、例えば、ステアリン酸、ラウリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、EO(エチレンオキサイド)変性リン酸トリアクリレート、ECH変性グリセロールトリアクリレート等を例示することができる。

【0048】また、アニオン性の極性基を有する有機金属化合物としては、シランカップリング剤及び／又はチタネートカップリング剤を用いることができる。

【0049】シランカップリング剤としては、具体的には、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等を例示することができる。

【0050】チタネートカップリング剤としては、具体的には、味の素(株)より市販されている、製品名ブレンアクトKR-TTS、KR-46B、KR-55、KR-41B、KR-38S、KR-138S、KR-238S、338X、KR-44、KR-9SA、KR-ET等が例示でき、更に、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラn-プロポキシチタン、テトラn-ブトキシチタン、テトラsec-ブトキシチタン、テトラtert-ブトキシチタン等の金属アルコキシドも使用することができ

る。

【0051】酸化チタンを表面処理する有機化合物及び／又は有機金属化合物としては、特にカップリング剤、及び有機カルボン酸を用いるのが好ましい。また、後述するケトン系溶剤を用いてコーティング組成物を調製する場合には、カップリング剤、及び、ステアリン酸、ラウリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸の中から1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いるのが好ましく、十分な分散性が得られる。

10 【0052】酸化チタンの表面を有機化合物及び／又は有機金属化合物により被覆して疎水性を付与するには、アニオン性の極性基を有する有機化合物及び／又は有機金属化合物を有機溶剤中に溶解させておき、この溶液中に、無機化合物表面処理を未だ施していないか或いはすでに施した酸化チタンを分散させた後に有機溶剤を完全に蒸発除去することにより、被覆できる。

【0053】また、無機化合物及び有機化合物の両方を用いて被覆した酸化チタンは、市販品にも存在しており、例えば、アルミナ及びステアリン酸で被覆した酸化チタンとしてはTTO51(C)の商品名で石原産業から入手することができる。

【0054】電離放射線硬化性のバインダー成分は、本発明に係るコーティング組成物に成膜性や、基材や隣接する層に対する密着性を付与するために、必須成分として配合される。電離放射線硬化性のバインダー成分は、コーティング組成物中において重合していないモノマー又はオリゴマーの状態で存在しているので、コーティング組成物の塗工適性に優れ、均一な大面積薄膜を形成しやすい。また、塗膜中のバインダー成分を塗工後に重合、硬化させることにより十分な塗膜強度が得られる。

30 【0055】電離放射線硬化性のバインダー成分としては、紫外線や電子線のような電離放射線の照射により直接、又は開始剤の作用を受けて間接的に重合反応を生じる官能基を有するモノマー又はオリゴマーを用いることができる。本発明においては、主に、エチレン性二重結合を有するラジカル重合性のモノマーやオリゴマーを用いることができ、必要に応じて光開始剤が組み合わせられる。しかしながら、その他の電離放射線硬化性のバインダー成分を用いることも可能であり、例えば、エポキシ基含有化合物のような光カチオン重合性のモノマーやオリゴマーを用いてもよい。光カチオン重合性のバインダー成分には、必要に応じて光カチオン開始剤が組み合わせられて用いられる。バインダー成分の分子間で架橋結合が生じるように、バインダー成分であるモノマー又はオリゴマーは、重合性官能基を2個以上有する多官能性のバインダー成分であることが好ましい。

40 【0056】エチレン性二重結合を有するラジカル重合性のモノマー及びオリゴマーとしては、具体的には、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル



アクリレート、2-ヒドロキシ3-フェノキシプロピルアクリレート、カルボキシポリカプロラクトンアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド等の単官能(メタ)アクリレート;ペンタエリスリトールトリアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレート等のジアクリレート;トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート等のトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート誘導体やジペンタエリスリトールペンタアクリレート等の多官能(メタ)アクリレート、或いは、これらのラジカル重合性モノマーが重合したオリゴマーを例示することができる。ここで「(メタ)アクリレート」とは、アクリレート及び/又はメタクリレートを意味する。

【0057】電離放射線硬化性のバインダー成分のうちでも、アニオン性の極性基を有するバインダー成分は、酸化チタンとの親和性が高く、分散助剤として作用する。従って、コーティング組成物中および塗膜中での酸化チタンの分散性が向上し、また、分散剤の使用量を減らす効果もあるので好ましい。

【0058】バインダー成分は、アニオン性の極性基として水素結合形成基を有するものが特に好ましい。バインダー成分が水素結合形成基を有する場合には、アニオン性極性基としての効果により酸化チタンの分散性を向上させることに加えて、水素結合によりハードコート層、低屈折率層、透明電極層などの隣接層に対する密着性を向上させることが可能となる。

【0059】例えば、水素結合形成基を有するバインダー成分を配合したコーティング組成物を用いて中～高屈折率層を形成する場合には、いわゆるウェット法により塗工液から形成したハードコート層や低屈折率層に対しても、また、蒸着法等のいわゆるドライ法により形成した低屈折率層に対しても優れた密着性が得られる。

【0060】低屈折率層としては、ドライ法である蒸着法又はウェット法であるゾルゲル反応により酸化ケイ素(SiO<sub>x</sub>)膜を形成する場合がある。酸化ケイ素膜はシラノール基を含有しており水素結合を形成し得るが、このような水素結合形成基を含有する膜に対して、水素結合形成基を有するバインダー成分は特に密着性を飛躍的に向上させる効果大きい。

【0061】従来は、ウェット法により形成された中～高屈折率層の上に酸化ケイ素膜を蒸着により形成する場合には十分な密着性が得られず、酸化ケイ素蒸着膜が剥離し易かったのに対して、水素結合形成基を有するバインダー成分を配合したコーティング組成物を用いて中～高屈折率層を形成する場合には、当該中～高屈折率層の上に酸化ケイ素(SiO<sub>x</sub>)蒸着膜を密着性よく形成することができるので、非常に有用である。

【0062】また、帯電防止の目的で反射防止膜中にI

TO蒸着膜やATO蒸着膜などの透明導電層を設け、当該透明導電層上にハードコート層を形成する場合がある。このような場合にも水素結合形成基を有するバインダー成分を配合したコーティング組成物を用いることにより、高屈折率ハードコート層を密着性よく形成することができ、非常に有用である。

【0063】水素結合形成基を有するバインダー成分として、具体的には、分子中に水酸基を有するバインダー成分を用いることができる。分子中に水酸基を有するバインダー成分としては、ペンタエリスリトール多官能(メタ)アクリレートまたはジペンタエリスリトール多官能(メタ)アクリレートであって分子中に水酸基を残したバインダー成分を用いることができる。すなわち、そのようなバインダー成分は、一分子のペンタエリスリトール又はジペンタエリスリトールに2分子以上の(メタ)アクリル酸がエステル結合しているが、ペンタエリスリトール又はジペンタエリスリトールの分子中にもともとある水酸基の一部はエステル化されないまま残っているものであり、例えば、ペンタエリスリトールトリアクリレートを例示することができる。ペンタエリスリトール多官能アクリレート及びジペンタエリスリトール多官能アクリレートは、一分子中にエチレン性二重結合を2個以上有するので、重合時に架橋反応を起こし、高い塗膜強度が得られる。

【0064】ラジカル重合を開始させる光開始剤としては、例えば、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ケタール類、アントラキノン類、チオキサントン類、アゾ化合物、過酸化化合物、2,3-ジアルキルジオン化合物類、ジスルフィド化合物類、チウラム化合物類、フルオロアミン化合物などが用いられる。より具体的には、1-ヒドロキシ-シクロヘキシルフェニル-ケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケトン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、ベンゾフェノン等を例示できる。これらのうちでも、1-ヒドロキシ-シクロヘキシルフェニル-ケトン、及び、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オンは、少量でも電離放射線の照射による重合反応を開始し促進するので、本発明において好ましく用いられる。これらは、いずれか一方を単独で、又は、両方を組み合わせる用いることができる。これらは市販品にも存在し、例えば、1-ヒドロキシ-シクロヘキシルフェニル-ケトンはイルガキュア 184 (Irgacure 184)の商品名で日本チバガイギーから入手できる。

【0065】アニオン性の極性基を有する分散剤は、酸化チタンに対して親和性の高いアニオン性の極性基を有

10

20

30

40

50

しており、本発明に係るコーティング組成物に酸化チタンに対する分散性を付与するために配合される。アニオン性の極性基としては、例えば、カルボキシル基、リン酸基、水酸基などが該当する。

【0066】アニオン性の極性基を有する分散剤としては、具体的には、ビックケミー・ジャパン社がディスパービックの商品名で供給する製品群、すなわち、Disperbyk-111, Disperbyk-110, Disperbyk-116, Disperbyk-140, Disperbyk-161, Disperbyk-162, Disperbyk-163, Disperbyk-164, Disperbyk-170, Disperbyk-171, Disperbyk-174, Disperbyk-180, Disperbyk-182等を例示することができる。

【0067】これらのうちでも、エチレンオキシド鎖の骨格を有する主鎖に上記したようなアニオン性の極性基からなる側鎖又はアニオン性の極性基を有する側鎖が結合した分子構造を有し、数平均分子量が2,000から20,000の化合物を用いると、特に良好な分散性が得られ好ましい。数平均分子量は、GPC（ゲル浸透クロマトグラフィー）法により測定することができる。このような条件に合うものとして、上記ディスパービックシリーズの中ではディスパービック163（Disperbyk 163）がある。

【0068】上記コーティング組成物を用いて高屈折率ハードコート層を形成する場合には、コーティング組成物に有機系微粒子などを配合して塗布することにより、高屈折率ハードコート層の表面を微細凹凸にしてアンチグレア層としての機能を付与することができる。ここで、微細凹凸を形成するための有機系微粒子として、具体的にはSEM観察による平均粒子径が0.5～10.0μm程度のスチレンビーズやアクリルビーズを用いることができる。

【0069】本発明のコーティング組成物の固形成分を溶解分散するための有機溶剤は特に制限されず、種々のもの、例えば、イソプロピルアルコール、メタノール、エタノール等のアルコール類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；ハロゲン化炭化水素；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；或いはこれらの混合物を用いることができる。

【0070】本発明においては、ケトン系の有機溶剤を用いるのが好ましい。本発明に係るコーティング組成物をケトン系溶剤を用いて調製すると、基材表面に容易に薄く均一に塗布することができ、且つ、塗工後において溶剤の蒸発速度が適度で乾燥むらを起こし難いので、均一な薄さの大面积塗膜を容易に得ることができる。

【0071】反射防止膜の支持層であるハードコート層にアンチグレア層としての機能を付与するために当該ハードコート層の表面を微細凹凸に形成し、その上に本発明に係るコーティング組成物を塗布して中屈折率層又は高屈折率層を形成する場合がある。本発明に係るコーテ

ィング組成物をケトン系溶剤を用いて調製すると、このような微細凹凸の表面にも均一に塗工することができ、塗工むらを防止できる。

【0072】ケトン系溶剤としては、1種のケトンからなる単独溶剤、2種以上のケトンからなる混合溶剤、及び、1種又は2種以上のケトンと共に他の溶剤を含有しケトン溶剤としての性質を失っていないものを用いることができる。好ましくは、溶剤の70重量%以上、特に80重量%以上を1種又は2種以上のケトンで占められているケトン系溶剤が用いられる。

【0073】有機溶剤としてケトン系溶剤を用い、酸化チタンの表面を上記したような有機化合物及び／又は有機金属化合物で被覆することにより、特に塗工適性に優れたコーティング組成物が得られ、均一な大面积塗膜を容易に形成できるようになる。この場合でも、アニオン性の極性基を有する分散剤として上記したようなエチレンオキシド系の分散剤、すなわち、エチレンオキシド鎖の骨格を有する主鎖にアニオン性の極性基からなる側鎖又はアニオン性の極性基を有する側鎖が結合した分子構造を有し、数平均分子量が2,000から20,000の化合物を用いると、さらに好ましい。或いは、バインダー成分として、ペンタエリスリトール多官能（メタ）アクリレートまたはジペンタエリスリトール多官能（メタ）アクリレートであって分子中に水酸基を残したバインダー成分を用いるのも効果的である。

【0074】本発明に係るコーティング組成物は、必須成分として、酸化チタン、電離放射線硬化性のバインダー成分、アニオン性の極性基を有する分散剤、および、有機溶剤を含有し、必要に応じて電離放射線硬化性のバインダー成分の重合開始剤を含有するが、さらに、その他の成分を配合してもよい。例えば、必要に応じて紫外線遮蔽剤、紫外線吸収剤、表面調整剤（レベリング剤）、酸化ジルコニウム、アンチモンでドーブした酸化スズ（ATO）などを用いることができる。

【0075】各成分の配合割合は適宜調節可能であるが、一般的には、酸化チタン10重量部に対して、前記バインダー成分を4～20重量部、及び、アニオン性の極性基を有する分散剤を4～10重量部の割合で配合する。ただし、バインダー成分として分子中にアニオン性の極性基を有するものを用いる場合には、当該バインダー成分が分散剤として作用するので、アニオン性の極性基を有する分散剤の使用量を大幅に減らすことができる。分散剤はバインダーとしては機能しないので、分散剤の配合割合を減らすことによって塗膜強度の向上を図ることができる。

【0076】具体的には、酸化チタン10重量部に対して、アニオン性の極性基を有するバインダー成分を4～20重量部、及び、アニオン性の極性基を有する分散剤を2～4重量部の割合で配合することができる。この配合割合は、中～高屈折率層用のコーティング組成物をと

10

20

30

40

50

して特に好適である。

【0077】また、酸化チタン10～20重量部に対して、分子中にアニオン性の極性基を有する前記バインダー成分を4～40重量部、及び、分散剤を2～10重量部の割合で含有するコーティング組成物は、高屈折率ハードコート層を形成するために特に好適である。さらに、この高屈折率ハードコート層用コーティング組成物には、アンチグレア層としての機能を付与するための有機系微粒子を1～20重量部の割合で配合してもよい。

【0078】光重合開始剤を用いる場合には、バインダー成分100重量部に対して、光重合開始剤を通常は3～8重量部の割合で配合する。

【0079】また、有機溶剤の量は、各成分を均一に溶解、分散することができ、調製後の保存時に凝集を来たさず、且つ、塗工時に希薄すぎない濃度となるように適宜調節する。この条件が満たされる範囲内で溶剤の使用量を少なくして高濃度のコーティング組成物を調製し、容量をとらない状態で保存し、使用時に必要分を取り出して塗工作業に適した濃度に希釈するのが好ましい。本発明においては、固形分と有機溶剤の合計量を100重量部とした時に、必須成分及びその他の成分を含む全固形分0.5～50重量部に対して、有機溶剤を50～95.5重量部、さらに好ましくは、全固形分10～30重量部に対して、有機溶剤を70～90重量部の割合で用いることにより、特に分散安定性に優れ、長期保存に適したコーティング組成物が得られる。

【0080】上記各成分を用いて本発明に係るコーティング組成物を調製するには、塗工液の一般的な調製法に従って分散処理すればよい。例えば、各必須成分及び各所望成分を任意の順序で混合し、得られた混合物にビーズ等の媒体を投入し、ペイントシェーカーやビーズミル等で適切に分散処理することにより、コーティング組成物が得られる。

【0081】こうして得られたコーティング組成物は、必須成分として、所定の一次粒径を有し無機化合物と有機化合物及び／又は有機金属化合物で被覆されたルチル型の酸化チタン粒子と、電離放射線硬化性のバインダー成分と、アニオン性の極性基を有する分散剤を有機溶剤中に溶解、分散してなるものであり、特に、酸化チタン粒子は、当該チタン粒子を被覆している有機化合物及び／又は有機金属化合物と、アニオン性の極性基を有する分散剤により、コーティング組成物中に均一に分散されている。

【0082】本発明に係るコーティング組成物は、アニオン性の極性基を有する分散剤の配合とアニオン性の極性基を有する有機化合物及び／又は有機金属化合物による被覆によって、酸化チタンの優れた分散性及び分散安定性を有しており、ヘイズが非常に小さい。すなわち、本発明に係るコーティング組成物中の酸化チタン配合量をコントロールして屈折率を調節し、当該コーティング

組成物を基材等の被塗工体の表面に塗布し、乾燥、硬化させることによって、所定の屈折率を有し、透明性が高く、ヘイズの小さい塗膜が得られる。従って、本発明に係るコーティング組成物は、反射防止膜を構成する1又は2以上の層を形成するのに適しており、特に、酸化チタンの配合量を変えて調節できる屈折率の範囲から考えて、中屈折率層、高屈折率層又は高屈折率ハードコート層を形成するのに適している。

【0083】また、本発明に係るコーティング組成物は、長期間に渡る分散安定性にも優れているのでポットライフが長く、長期間保存した後に使用する場合でも透明性が高く且つヘイズの小さい塗膜を形成することができる。

【0084】さらに、本発明に係るコーティング組成物は、塗工適性に優れ、被塗工体の表面に、容易に薄く広く且つ均一に塗布することができ、均一な大面積薄膜を形成できる。特に、ケトン系溶剤を用いると蒸発速度が適度で、塗膜の乾燥むらが生じ難いので、均一な大面積薄膜を特に形成しやすい。

【0085】本発明の反射防止膜コーティング組成物を基材等の被塗工体の表面に塗布し、乾燥し、電離放射線硬化させることによって、実質的に無色透明でヘイズの小さい塗膜を形成することができる。

【0086】本発明のコーティング組成物を塗布する支持体は特に制限されない。好ましい基材としては、例えば、ガラス板；トリアセートセルロース(TAC)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ジアセチルセルロース、アセートブチレートセルロース、ポリエーテルサルホン、アクリル系樹脂；ポリウレタン系樹脂；ポリエステル；ポリカーボネート；ポリスルホン；ポリエーテル；トリメチルペンテン；ポリエーテルケトン；(メタ)アクリロニトリル等の各種樹脂で形成したフィルム等を例示することができる。基材の厚さは、通常25 $\mu$ m～1000 $\mu$ m程度であり、好ましくは50 $\mu$ m～190 $\mu$ mである。

【0087】コーティング組成物は、例えば、スピンコート法、ディップ法、スプレー法、スライドコート法、バーコート法、ロールコーター法、メニスカスコーター法、フレキシ印刷法、スクリーン印刷法、ビードコーター法等の各種方法で基材上に塗布することができる。

【0088】本発明に係るコーティング組成物を基材等の被塗工体の表面に所望の塗工量で塗布した後、通常は、オープン等の加熱手段で加熱乾燥し、その後、紫外線や電子線等の電離放射線を放射して硬化させることにより塗膜が形成される。

【0089】このようにして得られた塗膜は、光触媒活性を低下又は消失させる無機化合物とアニオン性の極性基を有する有機化合物及び／又は有機金属化合物により被覆され0.01～0.1 $\mu$ mの範囲の一次粒子径を有するルチル型の酸化チタン、及び、アニオン性の極性基

を有する分散剤が、硬化したバインダー中に均一に混合されてなるものであるが、必要に応じてその他の成分を含有していてもよい。

【0090】本発明により得られる塗膜は、反射防止膜を構成する1又は2以上の層として好適に利用することができ、特に、酸化チタンの配合量を変えて調節できる屈折率の範囲から考えて、中～高屈折率層を形成するのに適している。本発明によれば、硬化後膜厚が0.05～0.2 $\mu$ mの塗膜を形成した時に、屈折率が1.55～2.30の範囲に調節し、且つ、JIS-K7361-1の規定に従って基材と一体の状態に測定したヘイズ値が、前記基材だけのヘイズ値と変わらないか又は前記基材だけのヘイズ値との差が1%以内に抑制することが可能である。

【0091】また、本発明により得られる塗膜は、高屈折率ハードコート層を形成するのにも適している。本発明によれば、硬化後膜厚が0.2～20 $\mu$ mの塗膜を形成した時に、屈折率が1.55～2.30で、且つ、JIS-K7361-1に規定されるヘイズ値が前記基材だけのヘイズ値と変わらないか又は前記基材だけのヘイズ値との差が10%以内となるように抑制することが可能であり、高屈折率ハードコート層も形成できる。

【0092】本発明に係る高屈折率塗膜は、反射防止膜を形成するのに好適に利用できる。本発明に係る塗膜は、光透過性を有し且つ互いに屈折率の異なる層（光透過層）を二層以上積層してなる多層型反射防止膜のうちの一層を形成するのに用いることができる。本発明に係る塗膜は、主として中屈折率層として用いられるが、高屈折率層、又は、高屈折率ハードコート層として用いることもできる。なお、多層型反射防止膜の中で最も屈折率の高い層を高屈折率層と称し、最も屈折率の低い層を低屈折率層と称し、それ以外の中間的な屈折率を有する層を中屈折率層と称する。

【0093】また、反射防止膜で被覆する面、例えば画像表示装置の表示面に、本発明に係る塗膜をただ一層設けただけでも、被覆面自体の屈折率と本発明に係る塗膜の屈折率のバランスが丁度良い場合には反射防止効果が得られる。従って、本発明に係る塗膜は、単層の反射防止膜としても有効に機能する場合がある。

【0094】本発明に係る塗膜は、特に、液晶表示装置（LCD）や陰極管表示装置（CRT）、プラズマディスプレイパネル（PDP）、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）等の画像表示装置の表示面を被覆する多層型反射防止膜の少なくとも一層、特に中屈折率層を形成するのに好適に用いられる。

【0095】図1は、本発明に係る塗膜を光透過層として含んだ多層型反射防止膜により表示面を被覆した液晶表示装置の一例（101）の断面を模式的に示したものである。液晶表示装置101は、表示面側のガラス基板1の一面にRGBの画素部2（2R、2G、2B）とブ

ラックマトリックス層3を形成してなるカラーフィルター4を準備し、当該カラーフィルターの画素部2上に透明電極層5を設け、バックライト側のガラス基板6の一面に透明電極層7を設け、バックライト側のガラス基板とカラーフィルターとを、透明電極層5、7同士が向き合うようにして所定のギャップを空けて対向させ、周囲をシール材8で接着し、ギャップに液晶Lを封入し、背面側のガラス基板6の外面に配向膜9を形成し、表示面側のガラス基板1の外面に偏光フィルム10を貼り付け、後方にバックライトユニット11を配置したものである。

【0096】図2は、表示面側のガラス基板1の外面に貼り付けた偏光フィルム10の断面を模式的に示したものである。表示面側の偏光フィルム10は、ポリビニルアルコール（PVA）等からなる偏光素子12の両面をトリアセチルセルロース（TAC）等からなる保護フィルム13、14で被覆し、その裏面側に接着剤層15を設け、その鑑賞側にハードコート層16と多層型反射防止膜17を順次形成したものであり、接着剤層15を介して表示面側のガラス基板1に貼着されている。

【0097】ここで、液晶表示装置等のように内部から射出する光を拡散させて眩しさを低減させるために、ハードコート層16は、当該ハードコート層の表面を凹凸形状に形成したり或いは当該ハードコート層の内部に無機や有機のフィラーを分散させてハードコート層内部で光を散乱させる機能を持たせた防眩層（アンチグレア層）としてもよい。

【0098】多層型反射防止膜17の部分は、バックライト側から鑑賞側に向かって中屈折率層18、高屈折率層19、低屈折率層20が順次積層された3層構造を有している。多層型反射防止膜17は、高屈折率層19と低屈折率層20が順次積層された2層構造であってもよい。なお、ハードコート層16の表面が凹凸形状に形成される場合には、その上に形成される多層型反射防止膜17も図示のように凹凸形状となる。

【0099】低屈折率層20は、例えば、シリカやフッ化マグネシウム等の無機物、フッ素系樹脂等を含有する塗工液から得られる屈折率1.46以下の塗膜や、シリカやフッ化マグネシウムなどを化学蒸着法（CVD）や物理蒸着法（PVD）などの蒸着法を用いた蒸着膜とすることができる。また、中屈折率層18及び高屈折率層19は、本発明に係る塗膜を用いて形成することができる。中屈折率層18には屈折率1.46～1.80の範囲の光透過層、高屈折率層19には屈折率1.65以上の光透過層が使用される。

【0100】この反射防止膜の作用により、外部光源から照射された光の反射率が低減するので、景色や蛍光灯の映り込みが少なくなり、表示の視認性が向上する。また、外光がディスプレイ表面に映り込んだり、眩しく光ったりする状態であるのを、ハードコート層16の凹凸

10

20

30

40

50

による光散乱効果によって外光の反射光が軽減し、表示の視認性がさらに向上する。

【0101】液晶表示装置101の場合には、偏光素子12と保護フィルム13、14からなる積層体に本発明に係るコーティング組成物を塗布して屈折率を1.46～1.80の範囲で調節した中屈折率層18と屈折率を1.65以上に調節した高屈折率層19を形成し、さらに低屈折率層20を設けることができる。そして、反射防止膜17を含む偏光フィルム10を接着剤層15を介して鑑賞側のガラス基板1上に貼着することができる。

【0102】これに対し、CRTの表示面には配向板を貼着しないので、反射防止膜を直接設ける必要がある。しかしながら、CRTの表示面に本発明に係るコーティング組成物を塗布するのは煩雑な作業である。このような場合には、本発明に係る塗膜を含んでいる反射防止フィルムを作製し、それを表示面に貼着すれば反射防止膜が形成されるので、表示面に本発明に係るコーティング組成物を塗布しなくて済む。

【0103】光透過性を有する基材フィルムの一面側又は両面に、光透過性を有し且つ互いに屈折率が異なる光透過層を二層以上積層してなり、当該光透過層のうちの少なくとも一つを本発明に係る塗膜で形成することにより、反射防止フィルムが得られる。基材フィルム及び光透過層は、反射防止フィルムの材料として使用できる程度の光透過性を有する必要がある、できるだけ透明に近いものが好ましい。

【0104】図3は、本発明に係る塗膜を含んだ反射防止フィルムの一例(102)の断面を模式的に示したものである。反射防止フィルム102は、光透過性を有する基材フィルム21の一面側に、本発明に係るコーティング組成物を塗布して高屈折率層22を形成し、さらに当該高屈折率層の上に低屈折率層23を設けたものである。この例では、互いに屈折率の異なる光透過層は高屈折率層と低屈折率層の二層だけだが、光透過層を三層以上設けてもよい。その場合には、高屈折率層だけでなく中屈折率層も、本発明に係るコーティング組成物を塗布して形成することができる。

#### 【0105】

##### 【実施例】(実施例1)

##### (1) コーティング組成物の調製

ルチル型酸化チタンとして、酸化チタン含量が79～85%で、 $Al_2O_3$ およびステアリン酸で表面処理し、一次粒径0.01～0.03 $\mu m$ で、比表面積が50～60 $m^2/g$ で、吸油量が24～30 $g/100g$ で、表面が撥水性のルチル型酸化チタン(TTO51(C)、石原産業社製)を用意した。電離放射線硬化性バインダー成分として、ペンタエリスリトールトリアクリレート(PET30、日本化薬社製)を用意した。アニオン性の極性基を有する分散剤としては、顔料に親和性のあるブロック共重合体(ディスパービック163、ビク

ケミー・ジャパン社製)を用意した。光開始剤としては、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエーテル(イルガキュアー184、日本チバガイギー社製)を用意した。有機溶剤としては、メチルイソブチルケトンを用意した。

【0106】ルチル型酸化チタン、ペンタエリスリトールトリアクリレート、分散剤(ディスパービック163)、および、メチルイソブチルケトンをマヨネーズ瓶に入れ、混合物の約4倍量のジルコニアビーズ( $\phi 0.3mm$ )を媒体に用いてペイントシェーカーで10時間攪拌し、攪拌後に光開始剤(イルガキュアー184)を加えて下記組成のコーティング組成物を得た。

(コーティング組成物の組成)

- ・ルチル型酸化チタン( $Al_2O_3$ およびステアリン酸による表面処理品、一次粒径0.01～0.03 $\mu m$ ) (TTO51(C)、石原産業社製)：10重量部
- ・ペンタエリスリトールトリアクリレート(PET30、日本化薬社製)：4重量部
- ・アニオン性基含有分散剤(ディスパービック163、ビクケミー・ジャパン社製)：2重量部
- ・光開始剤(イルガキュアー184、日本チバガイギー社製)：0.2重量部
- ・メチルイソブチルケトン：37.3重量部

##### (2) 塗膜の作成

厚さ80 $\mu m$ のトリアセチルセルロースフィルム(FT-T80UZ、富士写真フィルム(株)製)上に厚さ3 $\mu m$ のペンタエリスリトールトリアクリレート硬化膜を形成した後、調製直後のコーティング組成物をバーコーター#2で塗工し、60℃で1分間加熱乾燥した後、5000mJのUV照射によって硬化させ、硬化後膜厚が0.1 $\mu m$ の透明膜を形成した。

【0107】また、ヘイズ測定用に、厚さ50 $\mu m$ の表面未処理PET基材(東レ(株)製ルミナーT60)上に、調製直後のコーティング組成物をバーコーター#2で塗工し、60℃で1分間加熱乾燥した後、5000mJのUV照射によって硬化させ、硬化後膜厚が0.1 $\mu m$ の透明膜を形成した。

【0108】また、コーティング組成物を室温で30日間放置して沈殿の発生状況を観察し、さらに放置後のコーティング組成物を用いて、上記と同様に厚さ50 $\mu m$ の表面未処理PET基材(東レ(株)製ルミナーT60)上に透明膜を形成した。

【0109】調製直後および室温放置後のコーティング組成物それぞれから形成した硬化後膜厚が0.1 $\mu m$ の透明膜について、ヘイズと屈折率を測定した。ヘイズは、濁度計NDH2000(日本電色工業社製)を用いて測定した。また、硬化後の塗膜の屈折率は、分光エリプソメーター(UVSEL、ジョバンニーボン社製)を用い、ヘリウムレーザー光の波長633nmでの屈折率を測定した。また、この透明膜について、スチールウ

10

20

30

40

50

ールの#0000番を用い200g～1kg荷重で膜表面を20回擦った時のヘイズの変化により膜強度を評価した。

【0110】各試験の結果を第1表に示す。実施例1において調製したコーティング組成物を用いたところ、ヘイズおよび屈折率が良好な透明膜が得られた。また、実施例1のコーティング組成物は、室温放置後も分散性に優れ、調製直後と同様にヘイズおよび屈折率が良好な透明膜が得られた。

【0111】(比較例1)実施例1において、疎水性処理を施したルチル型酸化チタン(TTO51(C)、石原産業社製)に代えて、酸化チタン含量が76～83%で、 $Al_2O_3$ のみで表面処理し、一次粒径0.01～0.03 $\mu m$ で、比表面積が75～85 $m^2/g$ で、吸油量が40～47g/100gで、表面が親水性のルチル型酸化チタン(TTO51(A)、石原産業製)を同量用いた以外は実施例1と同様に実施して、コーティング組成物を得た。得られたコーティング組成物を実施例1と同様に試験した。

【0112】試験結果を第1表に示す。比較例1のコーティング組成物を調製直後に用いて塗膜を形成したが、得られた塗膜のヘイズは高く、屈折率は低かった。また、室温放置により多量の沈殿を生じた。なお、室温放置後の塗膜形成は中止した。

【0113】(比較例2)実施例1において、ペンタエリスリトールトリアクリレートの代わりに、水酸基を持たないペンタエリスリトールテトラアクリレート(PET-40、日本化薬製)を同量用いた以外は実施例1と同様に実施して、コーティング組成物を得た。得られたコーティング組成物を実施例1と同様に試験した。

【0114】試験結果を比較例2-1として第1表に示す。得られたコーティング組成物は、分散性が悪く、すでに調製直後にゲル化しており、均一な薄膜を形成することはできなかった。ヘイズと屈折率の測定、および、室温放置の観察は中止した。

【0115】そこで、実施例1で使用したアニオン性基含有分散剤(ディスパービック163、ビックケミー・ジャパン社製)を6重量部まで増量してコーティング組成物を調製し、実施例1と同様に試験した。このコーティング組成物の試験結果を比較例2-2として第1表に示す。この場合には、ルチル型酸化チタンが均一に分散され、室温放置しても粘度の変化や沈殿物の出現は観察されなかった。調製直後のものと室温放置後のもの、それぞれを用いて塗膜を形成したところ、得られた塗膜のヘイズは良好であったが、屈折率は実施例1に比べて低

く、また、塗膜の強度が極端に低かった。

【0116】(比較例3)実施例1において、ルチル型酸化チタンとして、 $Al_2O_3$ およびステアリン酸で表面処理した一次粒径0.01～0.03 $\mu m$ のルチル型酸化チタン(TTO51(C)、石原産業社製)を使用しているのに代えて、一次粒径0.01～0.03 $\mu m$ であるが $Al_2O_3$ およびステアリン酸いずれの表面処理もしていないルチル型酸化チタン(TTO51(N)、石原産業製)を同量用いた以外は実施例1と同様に実施して、コーティング組成物を得た。得られたコーティング組成物を実施例1と同様に試験した。

【0117】得られたコーティング組成物は、分散性が悪く、すでに調製直後にゲル化しており、均一な薄膜を形成することはできなかった。ヘイズと屈折率の測定、および、室温放置の観察は中止した。

【0118】(蒸着膜との密着性)厚さ80 $\mu m$ のトリアセチルセルロースフィルム(FT-T80UZ、富士写真フィルム(株)製)上に厚さ3 $\mu m$ のペンタエリスリトールトリアクリレート硬化膜を形成した後、実施例1及び比較例2で得られたコーティング組成物をバーコーター#2で塗工し、60℃で1分間加熱乾燥した後、500mJのUV照射によって硬化させ、硬化後膜厚が0.1 $\mu m$ の透明膜を形成した。次に、以下の条件でPVD法により膜厚84.7 $\mu m$ のシリカ蒸着膜を形成した。

<PVD法条件>

・熱蒸着用ターゲット：一酸化ケイ素(純度99.9%)

・出力：電流値0.4A、電圧480V

・真空チャンバー内の真空度：0.13Pa

・アルゴン流量：38.8sccm

・酸素流量：5sccm

・蒸着速度：8.47nm/分

得られた蒸着膜についてセロハンテープ基盤目剥離試験を行ったところ、比較例2のシリカ蒸着膜は全面が剥離したのに対し、実施例1のシリカ膜は全く剥離せず、塗膜への良好な密着性を示した。

<セロハンテープ基盤目剥離試験の条件>塗膜表面にカッターで縦10本×横10本の傷を直交させて付け、100個の基盤目状の枠目を設けた。その上からニチバン製セロハンテープを強く密着させた後、一気に引き剥がし、膜面に残った枠目の数を数えた。

【0119】

【表1】



第1表

	調製直後			室温放置後		
	ヘイズ	屈折率	膜強度	沈殿の有無	ヘイズ	屈折率
実施例1	1.4	1.83	良好	無し	1.4	1.83
比較例1	3.2	1.80	悪い	多量	—	—
比較例2-1	—	—	—	—	—	—
比較例2-2	1.4	1.76	悪い	無し	1.4	1.76
比較例3	—	—	—	—	—	—
基材のみ	1.4	—	—	—	—	—

## 【0120】

【発明の効果】以上に述べたように、本発明に係るコーティング組成物は、酸化チタンの分散性、分散安定性に優れ、屈折率が調節されたヘーズの小さい透明膜を形成することができる。また、本発明に係るコーティング組成物は、塗工適性に優れ、均一な大面積の薄膜を容易に形成することができ、屈折率が調節されたヘーズの小さい透明膜を低コストで大量生産するのに適している。

【0121】また、本発明に係る塗膜は、本発明に係る上記コーティング組成物を用いて形成されるものである。この塗膜は、透明性が高く、ヘーズが小さく、酸化チタンの配合量をコントロールして屈折率を調節できるので、光学部材を構成する一又は二以上の光透過層、特に、反射防止膜の中～高屈折率層や高屈折率ハードコート層として好適に利用できる。また、バインダー成分が水素結合含有基を有する場合には、隣接層、その中でも特に蒸着層との密着性が特に優れている。

【0122】そして、本発明に係る塗膜を含んでいる反射防止膜は、液晶表示装置やCRT等の表示面に好適に適用される。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る塗膜を含んだ多層型反射防止膜により表示面を被覆した液晶表示装置の一例であり、その断面を模式的に示した図である。

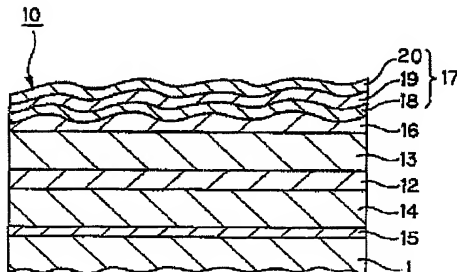
【図2】本発明に係る塗膜を含んだ多層型反射防止膜を設けた配向板の一例であり、その断面を模式的に示した図である。

10\* 【図3】本発明に係る塗膜を含んだ反射防止フィルムの一例であり、その断面を模式的に示した図である。

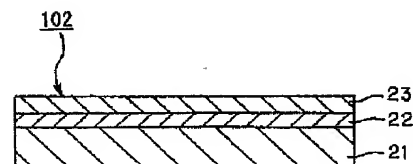
## 【符号の説明】

- 101…液晶表示装置
- 102…反射防止フィルム
- 1…表示面側のガラス基板
- 2…画素部
- 3…ブラックマトリクス層
- 4…カラーフィルター
- 5、7…透明電極層
- 6…背面側のガラス基板
- 8…シール材
- 9…配向膜
- 10…偏光フィルム
- 11…バックライトユニット
- 12…偏光素子
- 13、14…保護フィルム
- 15…接着剤層
- 16…ハードコート層
- 17…多層型反射防止膜
- 18…中屈折率層
- 19…高屈折率層
- 20…低屈折率層
- 21…基材フィルム
- 22…高屈折率層
- 23…低屈折率層

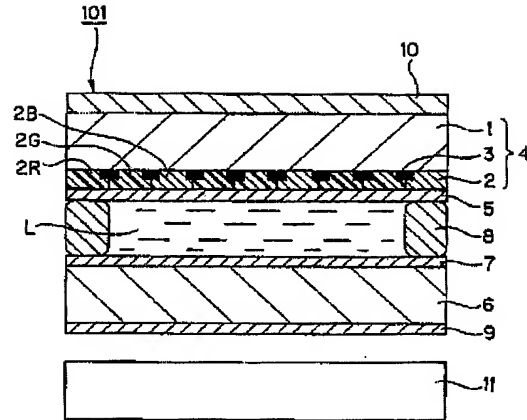
【図2】



【図3】



【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)	
C 0 9 D	5/00	C 0 9 D	5/00	Z 5 G 4 3 5
	7/12		7/12	
	171/00		171/00	
	201/02		201/02	
G 0 2 B	1/10	G 0 2 F	1/1335	
	1/11	G 0 9 F	9/00	3 1 3
G 0 2 F	1/1335	G 0 2 B	1/10	A
G 0 9 F	9/00			Z
	3 1 3			

(72)発明者 塩田 聡  
 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号  
 大日本印刷株式会社内

(72)発明者 鈴木 裕子  
 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号  
 大日本印刷株式会社内

F ターム(参考) 2H091 FA37X FB04 FB13 FC12  
FC23 LA02 LA03  
2K009 AA05 AA06 AA15 BB28 CC03  
CC09 CC24 CC25 CC42 DD02  
DD05 DD06  
4F100 AA17B AA17C AA19B AA19C  
AA20B AA20C AA25B AA25C  
AA27B AA27C AA28B AA28C  
AA33B AA33C AG00A AH00B  
AH00C AK25A AK42A AK54B  
AK54C AT00A BA02 BA03  
BA07 BA10A BA10B BA10C  
BA26 CC01B CC01C EH46  
GB90 JB14B JB14C JL08B  
JL08C JN06 JN18B JN18C  
JN30  
4J037 AA22 CA09 CB03 CB05 CB09  
CB23 CB26 CC16 DD05 DD24  
EE04 EE14 EE35 FF21 FF23  
4J038 CE052 FA071 FA091 FA111  
GA03 HA216 JA32 JA55  
KA03 KA06 KA09 KA12 KA20  
MA03 MA09 MA14 NA01 NA11  
NA12 NA18 NA24 NA26 PA17  
PB09 PC08  
5G435 AA00 AA01 AA17 BB02 BB12  
BB15 CC09 EE25 EE33 FF02  
FF05 GG12 HH02 HH03 KK07

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

## [Claim(s)]

[Claim 1] the titanium oxide of the rutile mold which is covered with the inorganic compound which falls or vanishes (1) photocatalyst activity, the organic compound which has an anionic polar group, and/or an organometallic compound at least, and has the diameter of a primary particle of the range of 0.01-0.1 micrometers, the binder component of (2) ionizing-radiation hardenability, and the dispersant which has an anionic polar group and (3) (4) organic solvent -- since -- the coating constituent characterized by becoming.

[Claim 2] Said inorganic compound is a coating constituent according to claim 1 characterized by being chosen out of the group which consists of the indium oxide (ITO) which doped an alumina, a silica, a zinc oxide, a zirconium dioxide, the tin oxide, the tin oxide (ATO) that doped antimony, and tin, the indium oxide (IZO) which doped zinc, a zinc oxide (AZO) which doped aluminum, and tin oxide (FTO) which doped the fluorine.

[Claim 3] Said dispersant is a coating constituent according to claim 1 which has the molecular structure which the side chain which has the side chain or the anionic polar group which becomes the principal chain which has the frame of an ethyleneoxide chain from an anionic polar group combined, and is characterized by number average molecular weight being the compound of 2,000 to 20,000.

[Claim 4] Said binder component is a coating constituent according to claim 1 characterized by being the binder component which has an anionic polar group in a molecule.

[Claim 5] The coating constituent according to claim 4 with which the anionic polar group of said binder component is characterized by being a hydrogen bond formation radical.

[Claim 6] The coating constituent according to claim 5 with which the hydrogen bond formation radical of said binder component is characterized by being a hydroxyl group.

[Claim 7] The coating constituent according to claim 6 characterized by being 1 or two or more components which are chosen from the group which said binder component which has a hydroxyl group in a molecule becomes from pentaerythritol polyfunctional acrylate, dipentaerythritol polyfunctional acrylate, pentaerythritol polyfunctional methacrylate, and dipentaerythritol polyfunctional methacrylate.

[Claim 8] claim 4 which 4 - 20 weight section comes out of said binder component which has an anionic polar group into a molecule to said titanium oxide 10 weight section, and 2 - 4 weight section comes out of a dispersant comparatively, and is characterized by containing thru/or 7 -- a coating constituent given in either.

[Claim 9] claim 4 which 4 - 40 weight section comes out of said binder component which has an anionic polar group into a molecule to said titanium oxide 10 - 20 weight sections, and 2 - 10 weight section comes out of a dispersant comparatively, and is characterized by containing thru/or 7 -- a coating constituent given in either.

[Claim 10] The coating constituent according to claim 1 with which said organic compound which has an anionic polar group is characterized by being an organic carboxylic acid.

[Claim 11] The coating constituent according to claim 1 characterized by said organometallic compound which has an anionic polar group consisting of a silane coupling agent and/or a titanate coupling agent.

[Claim 12] The aforementioned organic solvent is a coating constituent according to claim 1 characterized by being ketones.

[Claim 13] Furthermore, it is 1-hydroxy-cyclohexyl-phenyl ketone and/or 2 as a photoinitiator. - Coating constituent according to claim 1 characterized by containing methyl-1 [4-(methylthio) phenyl]-2-morpholinopropane-1-ON.

[Claim 14] The coating constituent according to claim 1 characterized by blending said organic solvent at a rate of the 50 - 99.5 weight section to total solids 0.5 - 50 weight sections.

[Claim 15] claim 1 characterized by being what used in order to form an antireflection film thru/or 14 -- a coating constituent given in either.

[Claim 16] The coating constituent according to claim 8 characterized by being what used in order to form the medium

refractive index layer or high refractive-index layer of an antireflection film.

[Claim 17] The coating constituent according to claim 9 characterized by being what used in order to form the high refractive-index rebound ace court layer of an antireflection film.

[Claim 18] said claim 1 thru/or 14 -- the paint film which is obtained by applying the coating constituent of a publication to the front face of a coating-ed object, and making either harden it, and the Hayes value which refractive indexes are 1.55-2.30, and is specified to JIS-K7361-1 when the thickness after hardening is 0.05-0.2 micrometers is not different from the Hayes value of only said base material, or is characterized by a difference with the Hayes value of only said base material being less than 1%.

[Claim 19] said claim 1 thru/or 14 -- the paint film which is obtained by applying the coating constituent of a publication to the front face of a coating-ed object, and making either harden it, and the Hayes value which refractive indexes are 1.55-2.30, and is specified to JIS-K7361-1 when the thickness after hardening is 0.2-20 micrometers is not different from the Hayes value of only said base material, or is characterized by a difference with the Hayes value of only said base material being less than 10%.

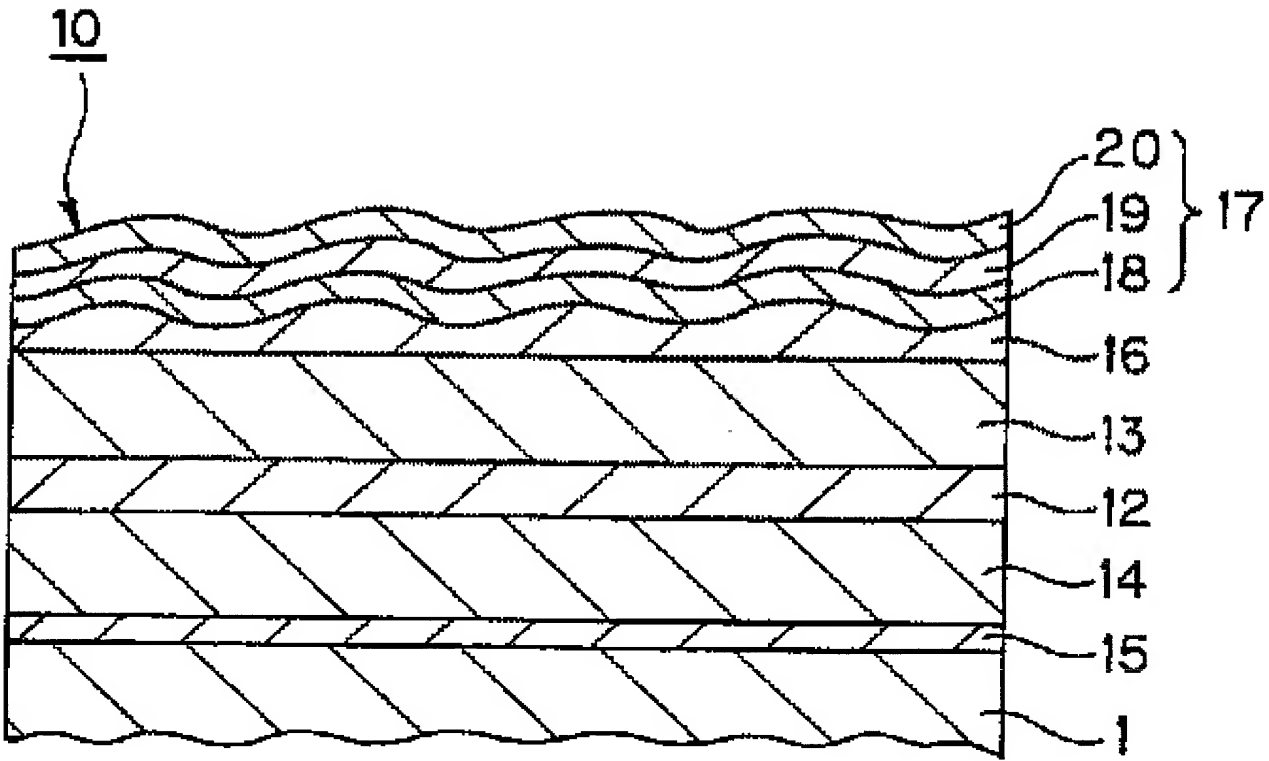
[Claim 20] The titanium oxide of the rutile mold which is covered with the inorganic compound which falls or vanishes photocatalyst activity, the organic compound which has an anionic polar group, and/or an organometallic compound, and has the diameter of a primary particle of the range of 0.01-0.1 micrometers, When the thickness after hardening is 0.05-0.2 micrometers, a refractive index by homogeneity coming to mix the dispersant which has an anionic polar group in the hardened binder and by 1.55-2.30 And the paint film which the Hayes value specified to JIS-K 7361-1 is not different from the Hayes value of only a base material, or is characterized by a difference with the Hayes value of only a base material being less than 1%.

[Claim 21] The titanium oxide of the rutile mold which is covered with the inorganic compound which falls or vanishes photocatalyst activity, the organic compound which has an anionic polar group, and/or an organometallic compound, and has the diameter of a primary particle of the range of 0.01-0.1 micrometers, When the thickness after hardening is 0.2-20 micrometers, a refractive index by homogeneity coming to mix the dispersant which has an anionic polar group in the hardened binder and by 1.55-2.30 And the paint film which the Hayes value specified to JIS-K 7361-1 is not different from the Hayes value of only said base material, or is characterized by a difference with the Hayes value of only said base material being less than 10%.

[Claim 22] Said dispersant is a paint film according to claim 20 or 21 characterized by having the molecular structure which the side chain which has the side chain or the anionic polar group which becomes the principal chain which has the frame of an ethyleneoxide chain from an anionic polar group combined.

[Claim 23] Said binder is a paint film according to claim 20 or 21 characterized by being the hardened material of 1 chosen from the group which consists of pentaerythritol polyfunctional acrylate, dipentaerythritol polyfunctional acrylate, pentaerythritol polyfunctional methacrylate, and dipentaerythritol polyfunctional methacrylate, or 2 or more components.

[Translation done.]





**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

**DETAILED DESCRIPTION****[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

**[Field of the Invention]** This invention relates to the paint film formed using the coating constituent which is excellent in dispersibility, distributed stability, and coating fitness, and the coating constituent concerned. Adhesion with adjacent layers, such as a layer which more specifically constitutes the antireflection film which covers the screens, such as LCD and CRT, a high refractive-index rebound ace court layer which has a function as supporters of an inside - quantity refractive-index layer and a function as a high refractive-index layer especially, and a vacuum evaporation layer, is related with the coating constituent suitable for forming good inside - a quantity refractive-index layer.

**[0002]** Moreover, this invention relates also to the acid-resisting film and image display device which applied the antireflection film which has the layer of the paint film formed using the coating constituent concerned, and such an antireflection film.

**[0003]**

**[Description of the Prior Art]** In order that the screen of image display devices, such as a liquid crystal display (LCD) and a cathode-ray tube display (CRT), may raise the visibility, it is called for that there is little reflection of the beam of light irradiated from the external light sources, such as a fluorescent light.

**[0004]** It is possible by covering the front face of a transparent body with a transparence coat with a small refractive index for the phenomenon in which a reflection factor becomes small to be known from the former, to prepare the antireflection film using such a phenomenon in the screen of an image display device, and to raise visibility. An antireflection film has the lamination which prepared 1 thru/or the low refractive-index layer for preparing two or more layers and making the refractive index of the outermost surface small on an inside - quantity refractive-index layer for the inside - quantity refractive-index layer on said rebound ace court, in order to make still better lamination which prepared the rebound ace court on the base material in order to secure sufficient degree of hardness, and prepared the low refractive-index layer with a refractive index smaller than a rebound ace court in order to make the refractive index of the outermost surface small on it, or the acid-resisting effectiveness.

**[0005]** Generally the approach of forming the high refractive-index layer or medium refractive index layer of such an antireflection film is divided roughly into a gaseous-phase method and the applying method, there are physical methods, such as a vacuum deposition method and the sputtering method, and the chemical approaches, such as a CVD method, in a gaseous-phase method, and there are the roll coat method, the gravure coat method, the slide coat method, a spray method, dip coating, screen printing, etc. in the applying method.

**[0006]** When based on a gaseous-phase method, it is possible to form the high refractive-index layer and medium refractive index layer of a highly efficient and quality thin film, but the heating apparatus with control special required or the ion generating accelerator of a precise ambient atmosphere in a high vacuum system is required, therefore since a manufacturing installation is complicated and is enlarged, there is a problem that a manufacturing cost becomes high inevitably. Moreover, it is difficult to form a thin film in front faces, such as a film with a configuration complicated in large-area-izing the thin film of a high refractive-index layer and a medium refractive index layer, at uniform thickness.

**[0007]** on the other hand, when based on a spray method among the applying methods, the use effectiveness of coating liquid is bad and control of membrane formation conditions is difficult -- etc. -- there is a problem. Although the use effectiveness of a membrane formation raw material is good and there is profitableness in mass production method or a facility cost side when based on the roll coat method, the gravure coat method, the slide coat method, dip coating, screen printing, etc., generally the high refractive-index layer and medium refractive index layer which are obtained by the applying method have the trouble that a function and quality are inferior as compared with what is obtained by the

gaseous-phase method.

[0008] In recent years, as an applying method which can form the thin film of the high refractive-index layer which has the outstanding quality, and a medium refractive index layer, the coating liquid which distributed high refractive-index particles, such as titanium oxide and tin oxide, in the solution of the binder which consists of the organic substance is applied on a substrate, and the approach of forming a paint film is proposed.

[0009] The paint film which forms an inside - quantity refractive-index layer needs to distribute the high refractive-index particle concerned to homogeneity in coating liquid and a paint film while the diameter of a primary particle uses the so-called ultrafine particle which is below the wavelength of a visible ray as a high refractive-index particle, since the transparent thing is indispensable in a light field. However, generally, if the particle diameter of a particle is made small, the surface area of a particle will become large and the cohesive force between particles will increase. And condensation of the formed element of coating liquid worsens Hayes of the paint film obtained. Therefore, the coating liquid which forms the thin film of a high refractive-index layer and a medium refractive index layer is asked for having sufficient dispersibility in order to form the small uniform paint film of Hayes. Moreover, coating liquid is asked for having sufficient distributed stability so that it can save easily over a long period of time.

[0010] The problem of condensation of an ultrafine particle is solvable by using the dispersant in which good dispersibility is shown to the ultrafine particle concerned. A dispersant sticks to a particle front face, permeating between the particles to condense, and it enables homogeneity decentralization into a solvent, unfolding a state of aggregation in process of distributed processing. However, in order to stabilize an ultrafine particle so that it makes homogeneity distribute this in coating liquid and can be equal to a mothball, since surface area is increasing, a lot of dispersants are needed. If a lot of dispersants are blended with coating liquid, a dispersant will exist also in the paint film formed using the coating liquid concerned so much, a dispersant will bar hardening of a binder component, and the reinforcement of a paint film will be reduced extremely.

[0011] Furthermore, coating liquid is asked for coating fitness so that a large area thin film can be easily formed from a viewpoint of mass production method, it can apply to homogeneity thinly at the time of coating and the drying mark may not arise.

[0012] Moreover, an inside - quantity refractive-index layer is asked for having sufficient adhesion to the rebound ace court layer and low refractive-index layer which adjoin the inside concerned - a quantity refractive-index layer. Since adhesion is extremely lacking and it exfoliates simply in forming low refractive-index layers, such as silicon oxide (SiOx) film, by the so-called dry cleaning methods, such as vacuum deposition, on a quantity refractive-index layer while forming from coating liquid by the so-called sentiment method -, the especially excellent adhesion is searched for.

[0013] Moreover, originally, the rebound ace court layer has a role of supporters of an inside - quantity refractive-index layer, in order to prevent with [ of an antireflection film ] a blemish, but a high refractive-index particle is blended with this rebound ace court layer, when considering as the high refractive-index rebound ace court layer having the function as a high refractive-index layer, a high refractive-index layer becomes unnecessary and the configuration number of layers of an antireflection film can be reduced. However, since it is formed quite thickly with about 0.2-20 micrometers for the original purpose referred to as that a rebound ace court layer secures sufficient degree of hardness to being about 0.05-0.2 micrometers as for the thickness of an inside - quantity refractive-index layer In forming a high refractive-index rebound ace court layer by the sentiment method using the coating liquid for inside - quantity refractive-index layers, and the same coating liquid, it increases, also when forming an inside - quantity refractive-index layer by the sentiment method, and is easy to cause aggravation of the transparency by condensation of a high refractive-index particle. And since there is a property which bars binder hardening of a paint film in a dispersant to a rebound ace court layer being asked for a high degree of hardness as described above, the amount of the dispersant which can be blended with the coating liquid for rebound ace court layers is increased and restricted also to the coating liquid for inside - quantity refractive-index layers. Therefore, the demand of the dispersant reduction to the coating liquid for high refractive-index rebound ace court layers is [ to the coating liquid for inside - quantity refractive-index layers rather than ] still severer.

[0014]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is finished in view of the above-mentioned actual condition, the first purpose is excellent in dispersibility and distributed stability, and it is in offering a coating constituent with the sufficient shelf life which can form the small paint film of Hayes. Moreover, the second purpose of this invention is to offer the coating constituent which is excellent also in coating fitness and can form a large area thin film with dispersibility and distributed stability. The third purpose of this invention is after paint film formation to offer the coating constituent with which sufficient paint film reinforcement is obtained by hardening of a binder component. The

fourth purpose of this invention is to offer the coating constituent with which the paint film which has sufficient adhesion to an adjacent layer, especially a vacuum evaporation layer is obtained.

[0015] The fifth purpose of this invention is to offer a suitable paint film to form at least one layer of an antireflection film using the coating constituent which can attain the purpose of the above-mentioned first thru/or the fourth inside 1 [ at least ]. The sixth purpose of this invention is to offer the antireflection film applied suitable for the screen of an image display device. The seventh purpose of this invention is to offer the image display device which covered the screen with such an antireflection film. The eighth purpose of this invention is to offer the acid-resisting film using such an antireflection film. This invention solves at least one of these purposes.

[0016]

[Means for Solving the Problem] the titanium oxide of the rutile mold which the coating constituent concerning this invention for solve the above-mentioned technical problem be cover with the inorganic compound which fall or vanish (1) photocatalyst activity, the organic compound which have an anionic polar group, and/or an organometallic compound at least, and have the diameter of a primary particle of the range of 0.01-0.1 micrometers, the binder component of (2) ionizing radiation hardenability, and the dispersant which have an anionic polar group and (3) (4) organic solvent -- since -- it be characterize by to become.

[0017] Since the coating constituent concerning this invention contains the rutile type titanium dioxide of a high refractive index, it can adjust the refractive index of a paint film easily. In titanium oxide, homogeneity and in order to make it distribute stably, the dispersant which has an anionic polar group with titanium oxide is blended with the coating constituent of this invention. Furthermore, while titanium oxide is covered with the inorganic compound in the coating constituent of this invention, it is covered with the organic compound and/or organometallic compound which have an anionic polar group. By carrying out surface preparation of the titanium oxide with an organic compound or an organometallic compound, and giving the compatibility over a binder component etc., the dispersibility of the titanium oxide in the inside of coating liquid can be raised further.

[0018] Therefore, since it becomes possible to stop the amount of the dispersant used a little while high transparency required for optical members, such as an antireflection film, is acquired, since it becomes possible to fully distribute the ultrafine particle of titanium oxide, the reinforcement after paint film formation is fully securable.

[0019] The coating constituent of this invention has the dispersibility and distributed stability which were excellent in titanium oxide by covering by the organic compound and/or organometallic compound which have the combination of a dispersant which has an anionic polar group, and an anionic polar group, and can form the transparent membrane also with still better adhesion with film reinforcement or an adjacent layer with small Hayes by which the refractive index was adjusted. Moreover, the pot life of the coating constituent of this invention is also long. Moreover, the coating constituent of this invention is excellent also in coating fitness, and can form a uniform large area thin film easily. furthermore, yellowing which causes a fall of the paint film accompanying degradation of a binder component on the strength, and an acid resistibility ability fall since perform surface preparation according the photocatalyst activity of titanium oxide to an inorganic compound, it is made to fall or disappear in this invention and it uses -- a phenomenon cannot happen easily.

[0020] The indium oxide (ITO) which doped an alumina, a silica, a zinc oxide, a zirconium dioxide, the tin oxide, the tin oxide (ATO) that doped antimony, and tin as said inorganic compound which covers titanium oxide, the indium oxide (IZO) which doped zinc, the zinc oxide (AZO) which doped aluminum, and the compound chosen from the group which consists of tin oxide (FTO) which doped the fluorine are used suitably.

[0021] It has the molecular structure which the side chain which has the side chain or the anionic polar group which becomes the principal chain which has the frame of an ethyleneoxide chain from an anionic polar group as the aforementioned dispersant which has an anionic polar group combined, and the compound of 2,000 to 20,000 is suitably used for number average molecular weight.

[0022] It is desirable to use the binder component which has an anionic polar group as a binder component of ionizing-radiation hardenability. The binder component which has an anionic polar group has high compatibility with titanium oxide, and since it is effective in raising the dispersibility of the titanium oxide in the inside of a coating constituent and a paint film, and reducing the amount of the dispersant used, since it acts as a distributed assistant, it is desirable. Since a dispersant does not function as a binder, improvement in paint film reinforcement can be aimed at by reducing the blending ratio of coal of a dispersant.

[0023] It is desirable to use into a molecule what left the hydroxyl group as said binder component. A hydroxyl group is an anionic polar group, and since the compatibility over titanium oxide is large, it is possible for the binder component which has a hydroxyl group to act as a distributed assistant, and to reduce the loadings of the above-mentioned dispersant.

[0024] A binder component has especially the desirable thing that has a hydrogen bond formation radical as an anionic polar group. When a binder component has a hydrogen bond formation radical, in addition to raising the dispersibility of titanium oxide according to the effectiveness as an anionic polar group, it becomes possible to raise the adhesion over adjacent layers, such as a rebound ace court layer and a low refractive-index layer, by hydrogen bond.

[0025] When forming an inside - quantity refractive-index layer using the coating constituent which blended the binder component which has a hydrogen bond formation radical especially, it can form on the inside concerned - a quantity refractive-index layer, the high vacuum evaporatio no film, for example, the silicon oxide (SiOx) vacuum evaporatio no film, of adhesion, and is very useful.

[0026] Specifically as a binder component which has a hydrogen bond formation radical, the binder component which has a hydroxyl group can be used into a molecule. As a binder component which has a hydroxyl group, pentaerythritol polyfunctional acrylate, dipentaerythritol polyfunctional acrylate, pentaerythritol polyfunctional methacrylate, or dipentaerythritol polyfunctional methacrylate is suitably used into a molecule. These have left the hydroxyl group of pentaerythritol or dipentaerythritol from the first into the molecule.

[0027] When using the above-mentioned desirable binder component, specifically, the dispersant which has 4 - 20 weight section and an anionic polar group for said binder component can be blended at a rate of 2 - 4 weight section to the titanium oxide 10 weight section. Especially this blending ratio of coal is suitable as a coating constituent for inside - quantity refractive-index layers.

[0028] Moreover, the coating constituent which contains said binder component which has an anionic polar group in a molecule in 4 - 40 weight section to titanium oxide 10 - 20 weight sections, and contains a dispersant at a rate of 2 - 10 weight section is suitable especially in order to form a high refractive-index rebound ace court layer.

[0029] As said organic compound which covers titanium oxide, an organic carboxylic acid is used suitably. Moreover, as said organometallic compound which covers titanium oxide, a silane coupling agent and/or a titanate coupling agent are used suitably.

[0030] As the aforementioned organic solvent, ketones are used suitably. If the coating constituent concerning this invention is prepared using ketones, since it can apply to homogeneity thinly easily on a base material front face, and the vapor rate of a solvent will be moderate and it will be hard to cause the drying mark after coating, the large area paint film of uniform thinness can be obtained easily.

[0031] The front face of the rebound ace court layer which is supporters of the antireflection film may be formed in detailed irregularity, and the function as an anti glare layer may be given. If the coating constituent concerning this invention is prepared using ketones, coating can be carried out to homogeneity also on the front face of such detailed irregularity, and coating unevenness can be prevented.

[0032] The coating constituent concerning this invention is 1-hydroxy-cyclohexyl-phenyl ketone and/or 2 as a photoinitiator. - Methyl-1 [4-(methylthio) phenyl]-2-morpholinopropane-1-ON may be contained.

[0033] When the solid content in the coating constituent concerning this invention and the total quantity of an organic solvent are made into the 100 weight sections, as for the rate of an organic solvent, it is desirable to blend said organic solvent at a rate of the 50 - 99.5 weight section to the total solids 0.5 of the coating constituent concerning this invention - 50 weight sections. If the amount of the organic solvent used is in this range, it will excel especially in distributed stability and the coating constituent suitable for a mothball will be obtained.

[0034] The paint film concerning this invention is obtained by making the front face of a coating-ed object apply and harden the above-mentioned coating constituent concerning this invention. Homogeneity comes to mix the titanium oxide of the rutile mold which the paint film after hardening is covered with the inorganic compound which falls or vanishes photocatalyst activity, the organic compound which has an anionic polar group, and/or an organometallic compound, and has the diameter of a primary particle of the range of 0.01-0.1 micrometers, and the dispersant which has an anionic polar group in the hardened binder.

[0035] This paint film has high transparency, its haze is small, and since the loadings of titanium oxide are controlled and a refractive index can be adjusted, it can be suitably used as 1 which constitutes an antireflection film or two or more light transmission layers, for example, an inside - quantity refractive-index layer, and a high refractive-index rebound ace court layer.

[0036] Moreover, when the binder in this paint film has the hydrogen bond formation radical, adhesion with an adjacent layer, especially the vacuum evaporatio no film becomes good.

[0037] When the thickness after hardening forms the paint film which is 0.05-0.2 micrometers according to this invention The Hayes value which adjusted the refractive index in the range of 1.55-2.30, and was measured in the state of a base material and one according to the convention to JIS-K 7361-1 A difference with the Hayes value of only said base material is able not to be different from the Hayes value of only said base material, or to control within 1%, and an

inside - quantity refractive-index layer can be formed.

[0038] Moreover, when the thickness after hardening forms the paint film which is 0.2-20 micrometers according to this invention, it is possible to control so that the Hayes value which refractive indexes are 1.55-2.30, and is specified to JIS-K 7361-1 may not be different from the Hayes value of only said base material or a difference with the Hayes value of only said base material may become less than 10%, and a high refractive-index rebound ace court layer can also be formed.

[0039]

[Embodiment of the Invention] This invention is explained in detail below. The coating constituent concerning this invention is covered with the inorganic compound which falls or vanishes the following indispensable component:(1) photocatalyst activity at least, the organic compound which has an anionic polar group, and/or an organometallic compound. The titanium oxide of the rutile mold which has the diameter of a primary particle of the range of 0.01-0.1 micrometers, (2) -- the binder component of ionizing-radiation hardenability, and the dispersant which has an anionic polar group and (3) (4) organic solvent -- since -- it is the becoming coating ingredient and other components may be included if needed

[0040] Titanium oxide is a major component for adjusting the refractive index of the paint film formed using the coating constituent concerning this invention to a desired value among the above-mentioned indispensable components. or [ that the refractive index of titanium oxide is high, and it is colorlessness ] -- or since it is hardly coloring, it is suitable as a component for adjusting a refractive index. Although there are a rutile mold, an anatase mold, and an amorphous mold in titanium oxide, in this invention, the titanium oxide of a rutile mold with a high refractive index is used compared with an anatase mold or an amorphous mold.

[0041] The so-called thing of ultrafine particle size is used for titanium oxide in order not to reduce the transparency of a paint film. Here, generally a "ultrafine particle" is a particle of submicron order, and means what has a particle size smaller than the particle which has the particle size of several micrometers to several 100 micrometers currently generally called the "particle." That is, in this invention, the diameter of a primary particle is 0.01 micrometers or more, and 0.1 micrometers or less of things 0.03 micrometers or less are preferably used for titanium oxide. It is difficult for mean particle diameter to make homogeneity distribute a less than 0.01-micrometer thing in a coating constituent, as a result the paint film which made homogeneity distribute a titanium oxide ultrafine particle is no longer obtained. moreover, since mean particle diameter spoils the transparency of a paint film of 0.1-micrometer super-\*\*, it is not desirable. The diameter of a primary particle of titanium oxide may carry out visual measurement with a scanning electron microscope (SEM) etc., and may carry out machine measurement with the particle-size-distribution meter using dynamic light scattering, static light scattering measurement, etc.

[0042] If the diameter of a primary particle of a titanium oxide ultrafine particle is above-mentioned within the limits, no matter it may be what configuration, it can use [ even if the particle shape is spherical and it is needlelike, in addition ] for this invention.

[0043] Since titanium oxide has photocatalyst activity, if a paint film is formed using the coating liquid containing the titanium oxide which is performing no surface preparation, according to a photocatalyst operation, the chemical bond between the binders which form the paint film goes out, paint film reinforcement will fall, or a paint film will yellow and the transparency of a paint film and Hayes will tend to deteriorate. Therefore, the front face of titanium oxide is covered with the inorganic compound which falls or vanishes photocatalyst activity, and is used. As such an inorganic compound, for example An alumina, a silica, a zinc oxide, Metallic oxides, such as a zirconium dioxide, and the tin oxide which doped antimony (ATO), The indium oxide (ITO) which doped tin, the indium oxide which doped zinc (IZO), conductive compound metallic oxides, such as tin oxide (FTO) which doped the zinc oxide (AZO) which doped aluminum, and the fluorine, etc. -- it can illustrate -- the one-sort independent out of these -- or two or more sorts -- it can combine and use.

[0044] In order to cover the front face of a titanium oxide particle with an inorganic compound, a desired inorganic compound is made to stick to the front face of a titanium oxide particle physicochemically by adding the organometallic compound which may produce the salt of an inorganic compound to make it cover, or an inorganic compound to make it cover with hydrolysis, and changing pH and/or temperature conditions into the dispersion liquid which made water distribute a titanium oxide particle.

[0045] Moreover, the titanium oxide covered with the inorganic compound can come to hand from Ishihara Sangyo by the trade name of TTO51 (A) as titanium oxide which existed also in the commercial item, for example, was covered with the alumina.

[0046] In order to raise the dispersibility in the inside of an organic solvent, the front face of titanium oxide is covered with an organic compound or an organometallic compound, while covering it with an inorganic compound in order to



fall or vanish photocatalyst activity. Although the dispersant which has an anionic polar group is blended with the coating constituent concerning this invention so that it may mention later in order to distribute titanium oxide, the dispersibility of the titanium oxide in the inside of coating liquid can be further raised by carrying out surface preparation of the titanium oxide with an organic compound or an organometallic compound, and giving hydrophobicity. Since compatibility with titanium oxide is large, an anionic polar group covers titanium oxide with the organometallic compound which has the organic compound which has an anionic polar group especially in this invention, and/or an anionic polar group.

[0047] What has a carboxyl group, a phosphoric-acid radical, or an anionic polar group like a hydroxyl group as an organic compound which has an anionic polar group can be used, for example, stearin acid, a lauric acid, oleic acid, linolic acid, the Reno Laing acid, a pentaerythritol thoria chestnut rate, dipentaerythritol pentaacrylate, EO (ethyleneoxide) denaturation phosphoric-acid thoria chestnut rate, an ECH denaturation glycerol thoria chestnut rate, etc. can be illustrated.

[0048] Moreover, as an organometallic compound which has an anionic polar group, a silane coupling agent and/or a titanate coupling agent can be used.

[0049] As a silane coupling agent, specifically 3-glycidoxypopyltrimethoxysilane, 3-glycidoxypopylmethyldimethoxysilane, 2-(3, 4-epoxycyclohexyl) ethyltrimethoxysilane, 3-aminopropyl triethoxysilane, 3-aminopropyl trimethoxysilane, N-(2-aminoethyl)3-aminopropyl methyldiethoxysilane, 3-mercapto propyltrimethoxysilane, vinyltrimethoxysilane, vinyltriethoxysilane, a vinyl tris (2-methoxyethoxy) silane, 3-methacryloxy propyl trimethoxysilane, etc. can be illustrated.

[0050] As a titanate coupling agent, specifically Product name PUREN act KR-TTS marketed from Ajinomoto Co., Inc., KR-46B, KR-55, KR-41B, KR-38S, KR-138S, KR-238S, 338X, KR-44, KR-9SA, KR-ET, etc. can be illustrated. Furthermore, metal alkoxides, such as tetramethoxy titanium, tetra-ethoxy titanium, tetraisopropoxy titanium, tetra-n-propoxytitanium, tetra-n-butoxytitanium, tetra-sec-butoxytitanium, and tetra-tert-butoxytitanium, can also be used.

[0051] Especially as the organic compound which carries out surface treatment of the titanium oxide, and/or an organometallic compound, it is desirable to use a coupling agent and an organic carboxylic acid. Moreover, when preparing a coating constituent using the ketones mentioned later, dispersibility desirable [ being independent or using one sort out of a coupling agent and stearin acid, a lauric acid, oleic acid, linolic acid, and the Reno Laing acid combining two or more sorts ] and sufficient is acquired.

[0052] or [ having not yet performed inorganic compound surface preparation into this solution by dissolving the organic compound and/or organometallic compound which have an anionic polar group into an organic solvent, in order to cover the front face of titanium oxide with an organic compound and/or an organometallic compound and to give hydrophobicity ] -- or after distributing the already given titanium oxide, it can cover by carrying out evaporation removal of the organic solvent completely.

[0053] Moreover, the titanium oxide covered using both the inorganic compound and the organic compound can come to hand from Ishihara Sangyo by the trade name of TTO51 (C) as titanium oxide which existed also in the commercial item, for example, was covered with an alumina and stearin acid.

[0054] The binder component of ionizing-radiation hardenability is blended as an indispensable component, in order to give the adhesion over membrane formation nature, a base material, or the adjoining layer to the coating constituent concerning this invention. Since the binder component of ionizing-radiation hardenability exists in the state of the monomer which has not carried out a polymerization into the coating constituent, or oligomer, it is excellent in the coating fitness of a coating constituent, and tends to form a uniform large area thin film. Moreover, sufficient paint film reinforcement is obtained a polymerization and by making it harden after coating in the binder component in a paint film.

[0055] The monomer or oligomer which has the functional group which produces a polymerization reaction indirectly in response to an operation of direct or an initiator as a binder component of ionizing-radiation hardenability by the exposure of ionizing radiation like ultraviolet rays or an electron ray can be used. In this invention, the monomer and oligomer of the radical polymerization nature which has an ethylene nature double bond can mainly be used, and a photoinitiator is combined if needed. However, the monomer and oligomer of optical cationic polymerization nature like an epoxy group content compound may be used possible [ also using the binder component of other ionizing-radiation hardenability ]. If needed, an optical cation initiator combines and is used for the binder component of optical cationic polymerization nature. As for the monomer or oligomer which is a binder component, it is desirable that it is the polyfunctional binder component which has two or more polymerization nature functional groups so that a crosslinking bond may arise between the molecules of a binder component.

[0056] As the monomer and oligomer of the radical polymerization nature which has an ethylene nature double bond



Specifically 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, Hydroxy butyl acrylate, 2-hydroxy 3-phenoxypropylacrylate, Carboxy poly caprolactone acrylate, an acrylic acid, a methacrylic acid, Monofunctional (meta) acrylate, such as acrylamide; A pentaerythritol thoria chestnut rate, Diacrylate, such as ethylene glycol diacrylate and pentaerythritol diacrylate monostearate; Trimethylolpropane triacrylate, Tori (meta) acrylate, such as a pentaerythritol thoria chestnut rate, Polyfunctional (meta) acrylate, such as a pentaerythritol tetraacrylate derivative and dipentaerythritol pentaacrylate, or the oligomer in which these radical polymerization nature monomers carried out the polymerization can be illustrated. "Acrylate (meta)" means acrylate and/or methacrylate here.

[0057] Also among the binder components of ionizing-radiation hardenability, the binder component which has an anionic polar group has high compatibility with titanium oxide, and acts as a distributed assistant. Therefore, since it is effective in the dispersibility of the titanium oxide in the inside of a coating constituent and a paint film improving, and reducing the amount of the dispersant used, it is desirable.

[0058] A binder component has especially the desirable thing that has a hydrogen bond formation radical as an anionic polar group. When a binder component has a hydrogen bond formation radical, in addition to raising the dispersibility of titanium oxide according to the effectiveness as an anionic polar group, it becomes possible to raise the adhesion over adjacent layers, such as a rebound ace court layer, a low refractive-index layer, and a transparent electrode layer, by hydrogen bond.

[0059] For example, when forming an inside - quantity refractive-index layer using the coating constituent which blended the binder component which has a hydrogen bond formation radical, also as opposed to the rebound ace court layer and low refractive-index layer which were formed from coating liquid by the so-called sentiment method, the adhesion which was excellent also to the low refractive-index layer formed by the so-called dry cleaning methods, such as vacuum deposition, is acquired.

[0060] The silicon oxide (SiOx) film may be formed by the sol gel reaction which is the vacuum deposition or the sentiment method which is the dry cleaning method as a low refractive-index layer. Although the silicon oxide film contains the silanol group and hydrogen bond can be formed, especially the binder component that has a hydrogen bond formation radical to the film containing such a hydrogen bond formation radical has the large effectiveness of raising adhesion by leaps and bounds.

[0061] As opposed to sufficient adhesion not being acquired, when forming the silicon oxide film by vacuum evaporation on a quantity refractive-index layer while being formed by the sentiment method -, but conventionally, the silicon oxide vacuum evaporation film having tended to exfoliate Since the silicon oxide (SiOx) vacuum evaporation film can be formed with sufficient adhesion on the inside concerned - a quantity refractive-index layer when forming an inside - quantity refractive-index layer using the coating constituent which blended the binder component which has a hydrogen bond formation radical, it is very useful.

[0062] Moreover, transparence conductive layers, such as ITO vacuum evaporation film and ATO vacuum evaporation film, may be prepared into an antireflection film for the purpose of electrification prevention, and a rebound ace court layer may be formed on the transparence conductive layer concerned. Also in this case, by using the coating constituent which blended the binder component which has a hydrogen bond formation radical, a high refractive-index rebound ace court layer can be formed with sufficient adhesion, and it is very useful.

[0063] Specifically as a binder component which has a hydrogen bond formation radical, the binder component which has a hydroxyl group can be used into a molecule. The binder component which is pentaerythritol polyfunctional (meta) acrylate or dipentaerythritol polyfunctional (meta) acrylate, and left the hydroxyl group into the molecule as a binder component which has a hydroxyl group in a molecule can be used. That is, although the acrylic acid (meta) more than dyad is carrying out the ester bond of such a binder component to the pentaerythritol or dipentaerythritol of a monad, it remains, while some of a certain hydroxyl groups have not been esterified from the first in the molecule of pentaerythritol or dipentaerythritol, and a pentaerythritol thoria chestnut rate can be illustrated. Since pentaerythritol polyfunctional acrylate and dipentaerythritol polyfunctional acrylate have two or more ethylene nature double bonds in a monad, a lifting and high paint film reinforcement are obtained in crosslinking reaction at the time of a polymerization.

[0064] As a photoinitiator which makes a radical polymerization start, acetophenones, benzophenones, ketals, anthraquinone, thioxan tons, an azo compound, a peroxide, 2, 3-dialkyl dione compounds, disulfide compounds, thiuram compounds, a fluoro amine compound, etc. are used, for example. More specifically 1-hydroxy-cyclohexyl-phenyl ketone, 2 - Methyl-1 [4-(methylthio) phenyl]-2-morpholinopropane-1-ON, Benzyl dimethyl ketone, 1-(4-dodecyl phenyl)-2-hydroxy-isobutane-1-ON, 2-hydroxy - 2-methyl-1-phenyl propane-1-ON, 1-(4-isopropyl phenyl)-2-hydroxy-isobutane-1-ON, a benzophenone, etc. can be illustrated. The 1-hydroxy-cyclohexyl-phenyl ketone among these, and 2 - Since small quantity also starts and promotes the polymerization reaction by the exposure of ionizing

radiation, methyl-1 [4-(methylthio) phenyl]-2-morpholinopropane-1-ON is preferably used in this invention. These are independent or either can be used for them combining both. These exist also in a commercial item, for example, 1-hydroxy-cyclohexyl-phenyl ketone is IRUGAKYUA. It can obtain from Ciba-Geigy Japan by the trade name of 184 (Irgacure 184).

[0065] The dispersant which has an anionic polar group has the anionic polar group with high compatibility to titanium oxide, and it is blended in order to give the dispersibility over titanium oxide to the coating constituent concerning this invention. As an anionic polar group, a carboxyl group, a phosphoric-acid radical, a hydroxyl group, etc. correspond, for example.

[0066] As a dispersant which has an anionic polar group The product group which big KEMI Japan specifically supplies by the trade name of DISUPABIKKU, that is Disperbyk-111, Disperbyk-110, Disperbyk-116, Disperbyk-140, Disperbyk-161, Disperbyk-162, and Disperbyk-163, Disperbyk-164, Disperbyk-170, Disperbyk-171, Disperbyk-174, Disperbyk-180, and Disperbyk-182 grade can be illustrated.

[0067] When it has the molecular structure which the side chain which has the side chain or the anionic polar group which consists of an anionic polar group which was described above to the principal chain which has the frame of an ethyleneoxide chain combined and number average molecular weight uses the compound of 2,000 to 20,000 also among these, especially good dispersibility is acquired and it is desirable. number average molecular weight -- GPC (gel permeation chromatography) -- it can measure by law. In the above-mentioned DISU par big series, DISU par big 163 (Disperbyk 163) is one of things suitable for such conditions.

[0068] When forming a high refractive-index rebound ace court layer using the above-mentioned coating constituent, by blending and applying an organic system particle etc. to a coating constituent, the front face of a high refractive-index rebound ace court layer can be made into detailed irregularity, and the function as an anti glare layer can be given. Here, the styrene bead and acrylic bead whose mean particle diameter by SEM observation is specifically about 0.5-10.0 micrometers as an organic system particle for forming detailed irregularity can be used.

[0069] Especially the organic solvent for carrying out dissolution distribution of the formed element of the coating constituent of this invention is not restricted, but can use aromatic hydrocarbon [, such as ester; halogenated hydrocarbon; toluene, such as ketones; ethyl acetate, such as alcohols; methyl ethyl ketones, such as various things, for example, isopropyl alcohol, a methanol, and ethanol, methyl isobutyl ketone, and a cyclohexanone, and butyl acetate, and a xylene, ]; or such mixture.

[0070] In this invention, it is desirable to use the organic solvent of a ketone system. If the coating constituent concerning this invention is prepared using ketones, since it can apply to homogeneity thinly easily on a base material front face, and the vapor rate of a solvent will be moderate and it will be hard to cause the drying mark after coating, the large area paint film of uniform thinness can be obtained easily.

[0071] In order to give the function as an anti glare layer to the rebound ace court layer which is supporters of the antireflection film, the front face of the rebound ace court layer concerned is formed in detailed irregularity, on it, the coating constituent concerning this invention may be applied and a medium refractive index layer or a high refractive-index layer may be formed. If the coating constituent concerning this invention is prepared using ketones, coating can be carried out to homogeneity also on the front face of such detailed irregularity, and coating unevenness can be prevented.

[0072] What contains other solvents and has not lost the property as a ketone solvent with the partially aromatic solvent which consists of an independent solvent and two sorts or more of ketones which consist of one sort of ketones as ketones and one sort, or two sorts or more of ketones can be used. Preferably, the ketones of a solvent occupied by one sort or two sorts or more of ketones especially in 80 % of the weight or more are used 70% of the weight or more.

[0073] By covering with an organic compound and/or an organometallic compound which described the front face of titanium oxide above, using ketones as an organic solvent, the coating constituent excellent in especially coating fitness is obtained, and a uniform large area thin film can be easily formed now. Even in this case, it is still more desirable, when it has the molecular structure which the side chain which has the side chain or the anionic polar group which becomes the principal chain which has a dispersant of an ethyleneoxide system which was described above as a dispersant which has an anionic polar group, i.e., the frame of an ethyleneoxide chain, from an anionic polar group combined and number average molecular weight uses the compound of 2,000 to 20,000. Or it is also effective to use the binder component which is pentaerythritol polyfunctional (meta) acrylate or dipentaerythritol polyfunctional (meta) acrylate, and left the hydroxyl group into the molecule as a binder component.

[0074] Although the coating constituent concerning this invention contains the dispersant which has titanium oxide, the binder component of ionizing-radiation hardenability, and an anionic polar group, and an organic solvent as an indispensable component and contains the polymerization initiator of the binder component of ionizing-radiation

hardenability if needed, it may blend other components further. For example, the tin oxide (ATO) doped if needed with an ultraviolet-rays electric shielding agent, an ultraviolet ray absorbent, a surface control agent (leveling agent), a zirconium dioxide, and antimony can be used.

[0075] Although the blending ratio of coal of each component can be adjusted suitably, generally the dispersant which has 4 - 20 weight section and an anionic polar group for said binder component is blended at a rate of 4 - 10 weight section to the titanium oxide 10 weight section. However, since the binder component concerned acts as a distributed assistant in using into a molecule what has an anionic polar group as a binder component, the amount of the dispersant used which has an anionic polar group can be reduced sharply. Since a dispersant does not function as a binder, improvement in paint film reinforcement can be aimed at by reducing the blending ratio of coal of a dispersant.

[0076] Specifically, the dispersant which has 4 - 20 weight section and an anionic polar group for the binder component which has an anionic polar group to the titanium oxide 10 weight section can be blended at a rate of 2 - 4 weight section. this blending ratio of coal -- the coating constituent for inside - quantity refractive-index layers -- \*\* -- it especially carries out and is suitable.

[0077] Moreover, the coating constituent which contains said binder component which has an anionic polar group in a molecule in 4 - 40 weight section to titanium oxide 10 - 20 weight sections, and contains a dispersant at a rate of 2 - 10 weight section is suitable especially in order to form a high refractive-index rebound ace court layer. Furthermore, the organic system particle for giving the function as an anti glare layer may be blended with this coating constituent for high refractive-index rebound ace court layers at a rate of 1 - 20 weight section.

[0078] In using a photopolymerization initiator, it usually blends a photopolymerization initiator at a rate of 3 - 8 weight section to the binder component 100 weight section.

[0079] Moreover, the amount of an organic solvent is suitably adjusted so that it may become the concentration which can dissolve each component in homogeneity, can distribute, and does not cause condensation at the time of the preservation after preparation, and is not past [ rarefaction ] at the time of coating. It is desirable to dilute to the concentration which lessened the amount of the solvent used within limits with which this condition is filled, prepared the high-concentration coating constituent, saved in the condition of not taking capacity, took out a part for the need at the time of use, and was suitable for the coating activity. In this invention, when the total quantity of solid content and an organic solvent is made into the 100 weight sections, to the total solids 0.5 containing an indispensable component and other components - 50 weight sections, still more preferably, the 50 - 95.5 weight section and by using an organic solvent at a rate of 70 - 90 weight section to total solids 10 - 30 weight sections, it excels especially in distributed stability and the coating constituent suitable for a mothball is obtained in an organic solvent.

[0080] What is necessary is just to carry out distributed processing according to the general method of preparation of coating liquid, in order to prepare the coating constituent applied to this invention using each above-mentioned component. For example, a coating constituent is obtained by mixing each indispensable component and each request component in order of arbitration, feeding media, such as a bead, into the obtained mixture, and carrying out distributed processing appropriately with a paint shaker, a bead mill, etc.

[0081] In this way, the titanium oxide particle of the rutile mold which the obtained coating constituent has a predetermined primary particle size as an indispensable component, and was covered with the inorganic compound, the organic compound, and/or the organometallic compound, It is the thing which dissolves the binder component of ionizing-radiation hardenability, and the dispersant which has an anionic polar group into an organic solvent, and it comes to distribute. Especially a titanium oxide particle Homogeneity distributes in the coating constituent with the organic compound and/or organometallic compound which have covered the titanium particle concerned, and the dispersant which has an anionic polar group.

[0082] The coating constituent concerning this invention has the dispersibility and distributed stability which were excellent in titanium oxide by covering by the organic compound and/or organometallic compound which have the combination of a dispersant which has an anionic polar group, and an anionic polar group, and its Hayes is very small. That is, by controlling the titanium oxide loadings in the coating constituent concerning this invention, adjusting a refractive index, and making the front face of coating-ed objects, such as a base material, apply and dry and harden the coating constituent concerned, it has a predetermined refractive index, and transparency is high and the small paint film of Hayes is obtained. Therefore, the coating constituent concerning this invention is suitable for forming 1 or two or more layers which constitute the antireflection film, and suitable for thinking from the range of the refractive index which can change and adjust the loadings of titanium oxide especially, and forming a medium refractive index layer, a high refractive-index layer, or a high refractive-index rebound ace court layer.

[0083] Moreover, the coating constituent concerning this invention can form the small paint film of Hayes with transparency high [ since it excels also in the distributed stability over a long period of time, pot life is long, and ] even

when using it after saving for a long period of time and.

[0084] Furthermore, the coating constituent concerning this invention is excellent in coating fitness, can be easily applied to homogeneity widely thinly, and can form a uniform large area thin film in the front face of a coating-ed object. If ketones are used especially, a vapor rate is moderate, and since it is hard to produce the drying mark of a paint film, it is easy to form especially a uniform large area thin film.

[0085] The antireflection-film coating constituent of this invention can be applied to the front face of coating-ed objects, such as a base material, it dries, and by carrying out ionizing-radiation hardening, it is substantially transparent and colorless and the small paint film of Hayes can be formed.

[0086] Especially the base material that applies the coating constituent of this invention is not restricted. As a desirable base material, it is a glass plate, for example.; A triacetate cellulose (TAC), polyethylene terephthalate (PET), diacetyl cellulose, an acetate-butylate cellulose, polyether sulphone, an acrylic resin; polyurethane system resin; polyester; polycarbonate; polysulfone; polyether; trimethyl pentene; polyether ketone; (meta) the film formed by various resin, such as acrylonitrile, can be illustrated. The thickness of a base material is usually 25 micrometers - about 1000 micrometers, and is 50 micrometers - 190 micrometers preferably.

[0087] A coating constituent can be applied on a base material by various approaches, such as a spin coat method, a dip method, a spray method, the slide coat method, the bar coat method, the roll coater method, the meniscus coating-machine method, a flexographic printing method, screen printing, and the bead coating-machine method.

[0088] After applying the coating constituent concerning this invention to the front face of coating-ed objects, such as a base material, in the desired amount of coating, stoving is carried out with heating means, such as oven, and a paint film is usually formed by emitting and stiffening ionizing radiation, such as ultraviolet rays and an electron ray, after that.

[0089] Thus, the obtained paint film may contain other components if needed, although homogeneity comes to mix the titanium oxide of the rutile mold which is covered with the inorganic compound which falls or vanishes photocatalyst activity, the organic compound which has an anionic polar group, and/or an organometallic compound, and has the diameter of a primary particle of the range of 0.01-0.1 micrometers, and the dispersant which has an anionic polar group in the hardened binder.

[0090] It is suitable for being able to use suitably the paint film obtained by this invention as 1 which constitutes the antireflection film, or 2 or more layers, thinking from the range of the refractive index which can change and adjust the loadings of titanium oxide especially, and forming an inside - quantity refractive-index layer. When the thickness after hardening forms the paint film which is 0.05-0.2 micrometers according to this invention, a difference with the Hayes value of only said base material is able for the Hayes value which the refractive index adjusted in the range of 1.55-2.30, and measured in the state of a base material and one according to the convention of JIS-K 7361-1 not to be different from the Hayes value of only said base material, or to control within 1%.

[0091] Moreover, the paint film obtained by this invention is suitable also for forming a high refractive-index rebound ace court layer. When the thickness after hardening forms the paint film which is 0.2-20 micrometers according to this invention, it is possible to control so that the Hayes value which refractive indexes are 1.55-2.30, and is specified to JIS-K 7361-1 may not be different from the Hayes value of only said base material or a difference with the Hayes value of only said base material may become less than 10%, and a high refractive-index rebound ace court layer can also be formed.

[0092] The high refractive-index paint film concerning this invention can be used suitable to form an antireflection film. The paint film concerning this invention has light transmission nature, and can use it for forming one layer in the multilayer mold antireflection film which comes to carry out the laminating of the layer (light transmission layer) from which a refractive index differs mutually more than a bilayer. The paint film concerning this invention can also be used as a high refractive-index layer or a high refractive-index rebound ace court layer, although used mainly as a medium refractive index layer. In addition, a layer with the highest refractive index is called a high refractive-index layer in a multilayer mold antireflection film, a layer with the lowest refractive index is called a low refractive-index layer, and the layer which has the other in-between refractive index is called a medium refractive index layer.

[0093] Moreover, when having prepared only one layer of paint films concerning this invention in the field covered with an antireflection film, for example, the screen of an image display device, also has exactly the good balance of the refractive index of the covering surface itself, and the refractive index of a paint film concerning this invention, the acid-resisting effectiveness is acquired. Therefore, the paint film concerning this invention may function effectively also as an antireflection film of a monolayer.

[0094] Especially the paint film concerning this invention is used suitable to form [ of the multilayer mold antireflection film which covers the screen of image display devices, such as a liquid crystal display (LCD), a cathode-



ray tube indicating equipment (CRT), a plasma display panel (PDP), and an electroluminescence display (ELD) ] much more especially a medium refractive index layer at least.

[0095] Drawing 1 shows typically the cross section of an example (101) of the liquid crystal display which covered the screen with the multilayer mold antireflection film which contained the paint film concerning this invention as a light transmission layer. a liquid crystal display 101 -- the whole surface of the glass substrate 1 by the side of the screen -- the picture element part 2 (2R --) of RGB The color filter 4 which comes to form 2G, 2B, and the black matrix layer 3 is prepared. Form the transparent electrode layer 5 on the picture element part 2 of the color filter concerned, and the transparent electrode layer 7 is formed in the whole surface of the glass substrate 6 by the side of a back light. As the transparent electrode layer 5 and seven comrades face the glass substrate and color filter by the side of a back light each other, vacate and a predetermined gap is made to counter. A perimeter is pasted up by the sealant 8, liquid crystal L is enclosed with a gap, the orientation film 9 is formed in the external surface of the glass substrate 6 by the side of a tooth back, the polarization film 10 is stuck on the external surface of the glass substrate 1 by the side of the screen, and the back light unit 11 is arranged back.

[0096] Drawing 2 shows typically the cross section of the polarization film 10 stuck on the external surface of the glass substrate 1 by the side of the screen. The polarization film 10 by the side of the screen covers both sides of the polarizing element 12 which consists of polyvinyl alcohol (PVA) etc. with the protection films 13 and 14 which consist of triacetyl cellulose (TAC) etc., forms the adhesives layer 15 in the rear-face side, carries out sequential formation of the rebound ace court layer 16 and the multilayer mold antireflection film 17 at the appreciation side, and is stuck on the glass substrate 1 by the side of the screen through the adhesives layer 15.

[0097] In order to diffuse the light injected from the interior like a liquid crystal display here and to reduce dazzle, the rebound ace court layer 16 is good also as an anti-glare layer (anti glare layer) which gave the function to form the front face of the rebound ace court layer concerned in the shape of tothing, or to make the interior of the rebound ace court layer concerned distribute inorganic and an organic filler, and to scatter light inside a rebound ace court layer.

[0098] The part of the multilayer mold antireflection film 17 has the three-tiered structure to which the laminating of a medium refractive index layer 18, the high refractive-index layer 19, and the low refractive-index layer 20 was carried out one by one toward the appreciation side from the back light side. The multilayer mold antireflection film 17 may be the two-layer structure where the laminating of the high refractive-index layer 19 and the low refractive-index layer 20 was carried out one by one. In addition, when the front face of the rebound ace court layer 16 is formed in the shape of tothing, the multilayer mold antireflection film 17 formed on it also becomes tothing-like like illustration.

[0099] The low refractive-index layer 20 can use a with a refractive index of 1.46 or less obtained from the coating liquid containing inorganic substances, such as a silica and magnesium fluoride, fluororesin, etc. paint film, a silica, magnesium fluoride, etc. as the vacuum evaporatio film which used vacuum deposition, such as chemical vapor deposition (CVD) and physical vapor deposition (PVD). Moreover, a medium refractive index layer 18 and the high refractive-index layer 19 can be formed using the paint film concerning this invention, and a with a refractive indexes of 1.65 or more light transmission layer is used for the light transmission layer of the range of refractive indexes 1.46-1.80, and the high refractive-index layer 19 by the medium refractive index layer 18.

[0100] According to an operation of this antireflection film, since the reflection factor of the light irradiated from the external light source decreases, reflected [ a scene or a fluorescent light ] decreases and the visibility of a display improves. Moreover, according to the light-scattering effectiveness by the irregularity of the rebound ace court layer 16, the reflected light of outdoor daylight mitigates and the visibility of a display improves further that it is in the condition of outdoor daylight being reflected in a display front face, or shining dazzlingly.

[0101] In the case of a liquid crystal display 101, the medium refractive index layer 18 which applied the coating constituent concerning this invention to the layered product which consists of a polarizing element 12 and protection films 13 and 14, and adjusted the refractive index in 1.46-1.80, and the high refractive-index layer 19 which adjusted the refractive index or more to 1.65 can be formed, and the low refractive-index layer 20 can be further formed in it. And the polarization film 10 containing an antireflection film 17 can be stuck on the glass substrate 1 by the side of appreciation through the adhesives layer 15.

[0102] On the other hand, since an orientation plate is not stuck on the screen of CRT, it is necessary to prepare an antireflection film directly. However, a complicated activity applies the coating constituent concerning this invention to the screen of CRT. In such a case, since the antireflection film will be formed if the acid-resisting film containing the paint film concerning this invention is produced and it is stuck on the screen, it is not necessary to apply the coating constituent concerning this invention to the screen.

[0103] An acid-resisting film is obtained by having light transmission nature to the whole surface side of the base material film which has light transmission nature, or both sides, and coming to carry out the laminating of the light

transmission layer from which a refractive index differs mutually to them more than a bilayer, and forming at least one of the light transmission layers concerned in them by the paint film concerning this invention. A base material film and a light transmission layer need to have the light transmission nature of extent which can be used as an ingredient of an acid-resisting film, and its thing near transparence as much as possible is desirable.

[0104] Drawing 3 shows typically the cross section of an example (102) of the acid-resisting film containing the paint film concerning this invention. The acid-resisting film 102 applies the coating constituent concerning this invention to the whole surface side of the base material film 21 which has light transmission nature, forms the high refractive-index layer 22, and forms the low refractive-index layer 23 on the high refractive-index layer concerned further. In this example, the light transmission layer from which a refractive index differs mutually may prepare three or more layers of light transmission layers only for the bilayer of a high refractive-index layer and a low refractive-index layer but. In that case, not only a high refractive-index layer but a medium refractive index layer can apply and form the coating constituent concerning this invention.

[0105]

[Example] (Example 1)

(1) As a preparation rutile type titanium dioxide of a coating constituent, the titanium oxide content carried out surface treatment with aluminum 2O<sub>3</sub> and stearin acid at 79 - 85%, and oil absorption prepared [ specific surface area ] the rutile type titanium dioxide (TTO51 (C), Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd. make) of water repellence [ front face ] by 24-30g/100g by 50-60m<sup>2</sup>/g with the primary particle size of 0.01-0.03 micrometers. As an ionizing-radiation hardenability binder component, the pentaerythritol thoria chestnut rate (PET30, Nippon Kayaku Co., Ltd. make) was prepared. As a dispersant which has an anionic polar group, the block copolymer (DISU par big 163, made in big KEMI Japan) which has compatibility in a pigment was prepared. As a photoinitiator, 1-hydroxy-cyclohexyl-phenyl ketone (IRUGAKYUA 184, Ciba-Geigy Japan make) was prepared. Methyl isobutyl ketone was prepared as an organic solvent.

[0106] A rutile type titanium dioxide, a pentaerythritol thoria chestnut rate, a dispersant (DISU par big 163), and methyl isobutyl ketone were put into the mayonnaise bottle, and it used through the zirconia beads of the amount of about 4 times of mixture (phi0.3mm), and stirred with the paint shaker for 10 hours, the photoinitiator (IRUGAKYUA 184) was added after stirring, and the coating constituent of the following presentation was obtained.

<a presentation of a coating constituent> - rutile type titanium dioxide (aluminum 2O<sub>3</sub> and the surface treatment article by stearin acid --) the primary particle size of 0.01-0.03 micrometers (TTO51 (C) --) Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd. make : Ten weight sections and a pentaerythritol thoria chestnut rate (PET30, Nippon Kayaku Co., Ltd. make) : -- 4 weight sections and anionic radical content dispersant (DISU par big 163, made in big KEMI Japan): -- 2 weight sections and photoinitiator (IRUGAKYUA 184, Ciba-Geigy Japan make): -- the 0.2 weight sections and methyl-isobutyl-ketone: -- the 37.3 weight sections (2) -- a triacetyl cellulose film (FT-T -- 80 UZ) with a creation thickness [ of a paint film ] of 80 micrometers After forming the pentaerythritol thoria chestnut rate hardening film with a thickness of 3 micrometers on Fuji Photo Film, After carrying out coating of the coating constituent immediately after preparation by bar coating-machine #2 and carrying out stoving for 1 minute at 60 degrees C, it was made to harden by the UV irradiation of 500mJ, and the transparent membrane whose thickness after hardening is 0.1 micrometers was formed.

[0107] Moreover, after carrying out coating of the coating constituent immediately after preparation by bar coating-machine #2 and carrying out stoving for 1 minute at 60 degrees C to the Hayes measurement on a surface unsettled PET base material (RUMINA T60 by Toray Industries, Inc.) with a thickness of 50 micrometers, it was made to harden by the UV irradiation of 500mJ, and the transparent membrane whose thickness after hardening is 0.1 micrometers was formed.

[0108] Moreover, the coating constituent was left for 30 days at the room temperature, the generating situation of precipitate was observed, and the transparent membrane was further formed like the above using the coating constituent after neglect on the surface unsettled PET base material (RUMINA T60 by Toray Industries, Inc.) with a thickness of 50 micrometers.

[0109] Hayes and a refractive index were measured about the transparent membrane whose thickness after hardening formed from each coating constituent immediately after preparation and after room temperature neglect is 0.1 micrometers. Hayes was measured using the turbidity meter NDH2000 (Nippon Denshoku Industries make). moreover, the refractive index of the paint film after hardening -- a spectrum -- the refractive index with a wavelength [ of helium laser light ] of 633nm was measured using the ellipsometer (UVSEL, product made from JOBAN-IBON). Moreover, change of Hayes when grinding a film front face against 200g - 1kg load 20 times about this transparent membrane using #0000 No. of steel wool estimated film reinforcement.

[0110] The result of each trial is shown in the 1st table. When the coating constituent prepared in the example 1 was



used, the transparent membrane with good Hayes and refractive index was obtained. Moreover, the coating constituent of an example 1 excelled [ after / room temperature neglect ] in dispersibility, and the transparent membrane with good Hayes and refractive index was obtained like immediately after preparation.

[0111] It replaces with the rutile type titanium dioxide (TTO51 (C), Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd. make) which performed hydrophobic processing in an example 1. A titanium oxide content (Example 1 of a comparison) At 76 - 83% Surface treatment is carried out only with aluminum 2O3. With the primary particle size of 0.01-0.03 micrometers By 75-85m2/g, by 40-47g/100g, the front face carried out the rutile type titanium dioxide (TTO51 (A), Ishihara Sangyo make) of a hydrophilic property like the example 1 except \*\*\*\* for tales doses, and oil absorption obtained [ specific surface area ] the coating constituent. The obtained coating constituent was examined like the example 1.

[0112] A test result is shown in the 1st table. Although it used immediately after preparing the coating constituent of the example 1 of a comparison and the paint film was formed, Hayes of the obtained paint film was high and the refractive index was low. Moreover, a lot of precipitate was produced by room temperature neglect. In addition, the paint film formation after room temperature neglect was stopped.

[0113] (Example 2 of a comparison) In the example 1, pentaerythritol tetraacrylate (PET-40, Nippon Kayaku make) without a hydroxyl group was carried out like the example 1 instead of the pentaerythritol thoria chestnut rate except \*\*\*\* for tales doses, and the coating constituent was obtained. The obtained coating constituent was examined like the example 1.

[0114] It is shown in the 1st table by making a test result into the example 2-1 of a comparison. The obtained coating constituent had bad dispersibility, it had already gelled it immediately after preparation, and it was not able to form a uniform thin film. Measurement of Hayes and a refractive index and observation of room temperature neglect were stopped.

[0115] Then, the quantity of the anionic radical content dispersant (DISU par big 163, made in big KEMI Japan) used in the example 1 was increased to 6 weight sections, the coating constituent was prepared, and it examined like the example 1. It is shown in the 1st table by making the test result of this coating constituent into the example 2-2 of a comparison. In this case, the rutile type titanium dioxide was distributed by homogeneity, and even if it carried out room temperature neglect, neither change of viscosity nor the appearance of precipitate was observed. Although Hayes of the obtained paint film was good when the paint film was formed using the thing immediately after preparation, and each thing after room temperature neglect, the refractive index was low compared with the example 1, and its reinforcement of a paint film was extremely low.

[0116] (Example 3 of a comparison) a rutile type titanium dioxide (TTO51 (C) --) with a primary particle size of 0.01-0.03 micrometers which carried out surface preparation with aluminum 2O3 and stearin acid as a rutile type titanium dioxide in the example 1 although it replaces with using the Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd. make and is 0.01-0.03 micrometers in primary particle size -- aluminum 2O3 and stearin acid -- the rutile type titanium dioxide (TT051 (N) --) which has carried out neither of the surface preparation Ishihara Sangyo make was carried out like the example 1 except \*\*\*\* for tales doses, and the coating constituent was obtained. The obtained coating constituent was examined like the example 1.

[0117] The obtained coating constituent had bad dispersibility, it had already gelled it immediately after preparation, and it was not able to form a uniform thin film. Measurement of Hayes and a refractive index and observation of room temperature neglect were stopped.

[0118] (Adhesion with the vacuum evaporatono film) After carrying out coating of the coating constituent obtained in the example 1 and the example 2 of a comparison after forming the pentaerythritol thoria chestnut rate hardening film with a thickness of 3 micrometers on a triacetyl cellulose film (FT-T80UZ, Fuji Photo Film make) with a thickness of 80 micrometers by bar coating-machine #2 and carrying out stoving for 1 minute at 60 degrees C, it was made to harden by the UV irradiation of 500mJ, and the transparent membrane whose thickness after hardening is 0.1 micrometers was formed. Next, the silica vacuum evaporatono film of 84.7 micrometers of thickness was formed by PVD on condition that the following.

A <PVD condition> and the target for heat vacuum evaporatono: Silicon monoxide (99.9% of purity)

- Output : when the cellophane tape squares friction test was performed about the vacuum evaporatono film obtained by degree of vacuum:0.13Pa, argon flow rate:38.8sccm, oxygen flow rate:5sccm, and evaporation rate:8.47nm/in current value 0.4A, and electrical-potential-difference 480V and a vacuum chamber, to the whole surface having exfoliated, as for the silica vacuum evaporatono film of the example 2 of a comparison, the silica film of an example 1 did not exfoliate at all, but showed the good adhesion to a paint film.

The blemish beside [ ten ] ten length x was made to intersect perpendicularly by the cutter, it attached to the <condition of cellophane tape squares friction test> paint film front face, and 100 grids in a grid pattern were prepared in it. After

sticking the Nichiban cellophane tape strongly from moreover, it tore off at a stretch and the number of the grids which remained in the film surface was counted.

[0119]

[Table 1]

第 1 表

	調製直後			室温放置後		
	ヘイズ	屈折率	膜強度	沈殿の有無	ヘイズ	屈折率
実施例 1	1.4	1.83	良好	無し	1.4	1.83
比較例 1	3.2	1.80	悪い	多量	—	—
比較例 2 - 1	—	—	—	—	—	—
比較例 2 - 2	1.4	1.76	悪い	無し	1.4	1.76
比較例 3	—	—	—	—	—	—
基材のみ	1.4	—	—	—	—	—

[0120]

[Effect of the Invention] As stated above, the coating constituent concerning this invention is excellent in the dispersibility of titanium oxide, and distributed stability, and can form the small transparent membrane of the haze by which the refractive index was adjusted. Moreover, the coating constituent concerning this invention is excellent in coating fitness, can form the thin film of a uniform large area easily, and is suitable for mass-producing the small transparent membrane of the haze by which the refractive index was adjusted at low cost.

[0121] Moreover, the paint film concerning this invention is formed using the above-mentioned coating constituent concerning this invention. This paint film has high transparency, its haze is small, and since the loadings of titanium oxide are controlled and a refractive index can be adjusted, it can be suitably used as 1 which constitutes an optical member or two or more light transmission layers especially the inside of an antireflection film - a quantity refractive-index layer, or a high refractive-index rebound ace court layer. Moreover, especially when [ especially ] a binder component has a hydrogen bond content radical, adhesion with a vacuum evaporatio layer is excellent also an adjacent layer and in it.

[0122] And the antireflection film containing the paint film concerning this invention is applied suitable for the screens, such as a liquid crystal display and CRT.

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

**DESCRIPTION OF DRAWINGS****[Brief Description of the Drawings]**

[Drawing 1] It is an example of the liquid crystal display which covered the screen with the multilayer mold antireflection film containing the paint film concerning this invention, and is drawing having shown the cross section typically.

[Drawing 2] It is an example of an orientation plate which prepared the multilayer mold antireflection film containing the paint film concerning this invention, and is drawing having shown the cross section typically.

[Drawing 3] It is an example of the acid-resisting film containing the paint film concerning this invention, and is drawing having shown the cross section typically.

**[Description of Notations]**

- 101 -- Liquid crystal display
- 102 -- Acid-resisting film
- 1 -- Glass substrate by the side of the screen
- 2 -- Picture element part
- 3 -- Black matrix layer
- 4 -- Color filter
- 5 7 -- Transparent electrode layer
- 6 -- Glass substrate by the side of a tooth back
- 8 -- Sealant
- 9 -- Orientation film
- 10 -- Polarization film
- 11 -- Back light unit
- 12 -- Polarizing element
- 13 14 -- Protection film
- 15 -- Adhesives layer
- 16 -- Rebound ace court layer
- 17 -- Multilayer mold antireflection film
- 18 -- Medium refractive index layer
- 19 -- Quantity refractive-index layer
- 20 -- Low refractive-index layer
- 21 -- Base material film
- 22 -- Quantity refractive-index layer
- 23 -- Low refractive-index layer

[Translation done.]

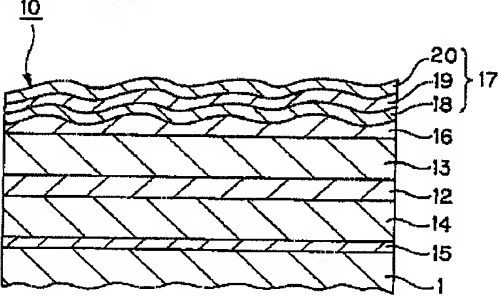
\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

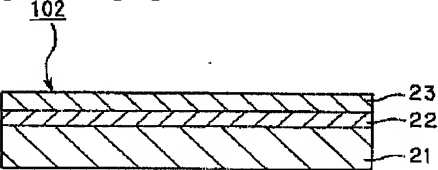
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

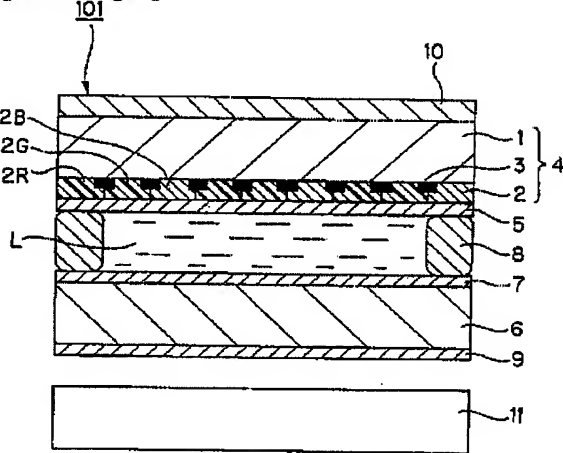
[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Drawing 1]



[Translation done.]